ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B: CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE



45. BAND HEFT 3 JANUAR 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Yin Lin Wong, Über die Dipolmomente und innermolekulare Assoziation von mehrwertigen Alkoholen. (Eingegangen am 23. 12. 39.)

G. Radinger und *H. Wittek*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 113: Freie Drehbarkeit. VI: *n*- und *i*-Propylderivate. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 2. 1. 40.)

J. Wagner, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 114: Freie Drehbarkeit. VII: Methylierte Methanderivate mit starrer Kette. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 2. 1. 40.)

Erich Wietig, Über Diffusion in Ionenkristallen. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 6. 1. 40.)

W. Geffcken und *A. Kruis*, Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. Teil 1: Über ein neuartiges Spektralinterferometer-Verfahren zur Präzisionsbestimmung des Brechungsindex zwischen 1 μ und 2 μ. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 4. 1. 40.)

A. Kruis und *W. Geffcken*, Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. Teil 2: Die Dispersion des Wassers im Sichtbaren und U. V. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 4. 1. 40.)

Die Ausgestaltung der Wärmeleitfähigkeitsmethode zur Messung der Molwärme sehr verdünnter Gase durch gleichzeitige Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten.

Von

A. Eucken und H. Krome[1]).

(Mit 13 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 39.)

Die in neuerer Zeit des öfteren benutzte Methode zur Bestimmung der Molwärme sehr verdünnter Gase durch Messung der Wärmeleitfähigkeit wird durch eine gleichzeitige Messung des Akkommodationskoeffizienten so ausgestaltet, daß sie (als Relativverfahren) nunmehr bei jedem beliebigen Gase anwendbar ist, auch wenn dessen Akkommodationskoeffizient gegenüber dem Grenzwert 1 oder dem des Bezugsgases erhebliche Unterschiede aufweist. Die Durchführung des Verfahrens erfolgt durch Verwendung eines geheizten Platinbandes (anstelle des sonst üblichen Hitzdrahtes); in unmittelbarer Nähe desselben befindet sich ein nicht geheizter sehr dünner *Pt*-Draht, der durch die von dem Bande sich entfernenden Molekeln erwärmt wird, woraus sich zunächst deren Temperatur und weiterhin der Akkommodationskoeffizient ergibt.

Messungen an einer Reihe von Gasen mit bekannten Molwärmen und Akkommodationskoeffizienten führten zu richtigen Werten für letztere.

Neu gemessen wurde H_2O- und N_2H_4-Dampf. Die als Endergebnis oberhalb 0° C erhaltenen Molwärmen dieser Gase stimmen befriedigend mit den spektroskopisch berechneten überein. Unterhalb 0° macht sich beim Hydrazin trotz der Kleinheit der für das Meßverfahren erforderlichen Drucke (von der Größenordnung 10^{-3} Torr) eine mit sinkender Temperatur stark zunehmende Assoziation der einfachen N_2H_4-Molekeln zu Doppelmolekeln geltend.

Einleitung und Aufgabenstellung.

Zur Bestimmung der Molwärme von Gasen hat sich die zuerst von SCHREINER[2]) benutzte und später von EUCKEN und WEIGERT[3]), EUCKEN und BERTRAM[4]) sowie HUNSMANN[5]) erheblich vervollkommnete, neuerdings auch von KISTIAKOWSKY und Mitarbeitern[6]) übernommene Methode der Wärmeleitfähigkeit bei kleinen Drucken als

[1]) D 7. [2]) E. SCHREINER, Z. physik. Chem. **112** (1924) 4. [3]) A. EUCKEN und K. WEIGERT, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 265. [4]) A. EUCKEN und A. BERTRAM, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 361. [5]) W. HUNSMANN, Z. Physik. Chem. (B) **39** (1938) 23. [6]) G. B. KISTIAKOWSKY und F. NAZMI, J. chem. Physics **6** (1938) 18; G. B. KISTIAKOWSKY, J. R. LACHER und F. STITT, J. chem. Physics **7** (1939) 289.

sehr nützlich erwiesen. Die Methode wird zweckmäßig nur zu Relativmessungen verwandt und beruht auf der Formel[1][2]):

$$\frac{\Delta \dot{Q}_1}{\Delta \dot{Q}_2} = \frac{c_1 \bar{w}_1 \alpha_1 (C_{v_1} + R/2) \Delta T_1}{c_2 \bar{w}_2 \alpha_2 (C_{v_2} + R/2) \Delta T_2} = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \frac{\alpha_1 (C_{v_1} + R/2) \Delta T_1}{\alpha_2 (C_{v_2} + R/2) \Delta T_2}, \tag{1}$$

in welcher die Indices 1 und 2 sich auf die beiden zu vergleichenden Gase beziehen und $\Delta \dot{Q}$ die von einem elektrisch erwärmten Hitzdraht in der Zeiteinheit gegenüber der Umgebung abgegebene Wärmemenge, c (bzw. p) die Konzentration (bzw. den Druck), M das Molgewicht, α den Akkommodationskoeffizienten und C_v die Molwärme bei konstantem Volumen, ΔT die jeweilige Temperaturdifferenz bedeuten. $\Delta \dot{Q}_1$ wird von vornherein gleich $\Delta \dot{Q}_2$ eingestellt; außerdem wird durch passende Wahl des Verhältnisses p_1/p_2 $\Delta T_1 = \Delta T_2$ gemacht, um möglichst vergleichbare Bedingungen zu erhalten, vor allem in bezug auf die Wärmeableitung durch die Drahtenden und die Strahlung.

Wenn man nun auf diese Weise Gleichung (1) zur Ermittlung von Relativwerten der Molwärme zu verwenden beabsichtigt, so bedarf es offenbar einer genauen Kenntnis des Verhältnisses α_1/α_2 der Akkommodationskoeffizienten. Das bisherige Verfahren zu der Ermittlung von Relativwerten der Molwärme bestand im wesentlichen darin, Temperaturgebiete aufzusuchen, in denen sich beide α-Werte dem Grenzwert 1 so weit nähern, daß nur geringfügige, auf Grund anderer Erfahrungen angebbare Korrektionen angebracht zu werden brauchen. Hierdurch war die Methode aber auf tiefe Temperaturen und auf Gase, deren Akkommodationskoeffizienten in der Nähe von 1 liegen, beschränkt. Um von dieser Beschränkung freizukommen, wurde ein Verfahren entwickelt, welches das Verhältnis der Akkommodationskoeffizienten zu bestimmen gestattet, ohne daß es einer Kenntnis der Molwärme oder sonstiger Eigenschaften der Gasmolekeln bedarf[3]).

---

[1]) A. Eucken und A. Bertram, a. a. O. [2]) W. Hunsmann, a. a. O.

[3]) Das von uns benutzte Verfahren dürfte neu sein. Auf eine andere Methode zur Ermittlung des Akkommodationskoeffizienten wies kürzlich Sophus Weber hin (Danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **16** (1939) 9). Der Akkommodationskoeffizient wird bei dieser auf Grund bekannter Zusammenhänge (M. v. Smoluchowski u. a.) aus dem Temperatursprungkoeffizienten berechnet. Bisher wurden indessen nur einige (ältere) Messungen entsprechend ausgewertet. Das Verfahren ist von dem von uns angewandten völlig verschieden; es hat gegenüber dem unserigen den Nachteil, daß die Auswertung die genaue Kenntnis der mittleren freien Weglänge der Gasmolekeln erfordert.

Bei Gasen, die im Meßgefäß nicht adsorbiert werden, führt man die Konzentrationsmessung am einfachsten dadurch aus, daß man kleine Gasmengen mittels Pipetten in das Versuchsgefäß einläßt. Schwieriger gestaltet sich jedoch die Konzentrations- bzw. Druckmessung, wenn eines der Gase adsorbiert wird. Zwei für derartige Fälle geeignete Methoden wurden bereits von HUNSMANN[1]) beschrieben. Sie erwiesen sich jedoch bei Gasen, die sehr stark adsorbiert werden, wie z. B. Wasserdampf, als nicht ausreichend. Um die Methode nach Möglichkeit zu vervollkommnen, bestand somit weiterhin die Aufgabe, eine Art der Druckmessung zu erproben, welche von dem sich einstellenden Adsorptionsgleichgewicht völlig unabhängig ist.

1. Allgemeine Angaben über die meßtechnische Ergänzung der bisherigen Apparatur.

a) Verfahren zur Messung des Akkommodationskoeffizienten.

Der Akkommodationskoeffizient wird definiert durch den Ausdruck:

$$\alpha = \frac{T_m - T_0}{T_B - T_0}, \tag{2}$$

wenn T_B die Temperatur etwa eines geheizten, in der Mitte eines zylindrischen Meßgefäßes ausgespannten Platinbandes, T_0 die der auf dieses auftreffenden Molekeln und T_m die der von dort fortfliegenden Molekeln bedeuten. T_B und T_0 können ohne weiteres als bekannt angesehen werden: T_B durch den elektrischen Widerstand des Bandes; T_0 ist der Temperatur des Meßgefäßes bzw. der dasselbe umgebenden Temperaturbades gleichzusetzen, da die Molekeln sehr oft auf die Wand aufprallen, ehe sie einmal das Platinband erreichen. Eine Bestimmung von T_m, auf die es ankommt, kann offenbar grundsätzlich thermometrisch erfolgen, indem man unmittelbar neben dem Platinband einen dünnen, sehr schwach geheizten Platindraht ausspannt (Abb. 1) und dessen Erwärmung ($T_D - T_0$) mißt. Dabei muß selbstverständlich der Abstand zwischen Band und Draht so klein bzw. der Gasdruck so niedrig gewählt sein, daß die Molekeln auf dem Wege vom Band zu dem Draht keine Zusammenstöße mit



Abb. 1. Querschnitt durch das Meßgefäß.

[1]) W. HUNSMANN, a. a. O.

Molekeln von der Temperatur T_0 erleiden. Ferner ist zu beachten, daß der Draht nicht unmittelbar T_m liefert; vielmehr stellt sich eine Mitteltemperatur T_D zwischen T_m und T_0 ein, für welche zu setzen ist:

$$(T_M - T_D) = \beta(T_D - T_0). \tag{3}$$

Wenn man zunächst von dem Einfluß der Drahtenden und der Strahlung absieht, ist der Faktor β allein durch die geometrische Konfiguration der Anordnung bestimmt[1]). Aus Gleichung (3) und (2) ergibt sich bei Relativmessungen in erster Näherung eine Proportionalität zwischen dem Akkommodationskoeffizienten und der Temperaturdifferenz des Meßdrahtes gegenüber der Umgebung: $\alpha \sim (T_D - T_0)$, da $(T_B - T_0)$ konstant gehalten wird.

Außer durch den Akkommodationskoeffizienten wird aber die gesamte (mittlere) Drahttemperatur noch durch die Strahlung und die Ableitung an den Enden bestimmt. Diese beiden Einflüsse lassen sich nun im Prinzip dadurch ausschalten, daß man bei beiden Gasen auch den Draht auf die gleiche Temperatur bringt, was durch eine zusätzliche Heizung bei dem Versuch mit dem Gas mit dem kleineren Akkommodationskoeffizienten möglich ist.

Es läßt sich dann zeigen, daß für den Unterschied der Akkommodationskoeffizienten der beiden Gase gilt:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{C\,\Delta T'}{T_B - T_0}, \tag{4}$$

wobei C eine im Prinzip berechenbare, aber zweckmäßig empirisch zu bestimmende Konstante, $\Delta T'$ den Temperaturunterschied des Meßdrahtes gegenüber T_0 bedeutet, die sich nach Abstellung der Heizung des Bandes einstellt.

Zu Gleichung (4) gelangt man auf Grund folgender Überlegung: Dem Meßdraht wird (bei Verwendung eines durch den Index 1 gekennzeichneten Gases) infolge der Wärmeleitung durch das Gas und Strahlung von dem geheizten Bande aus die Energie

$$\Delta E^+ = K_1 \alpha_1 \lambda_1' c_1 [\alpha_1 (T_B - T_0) - (T_D - T_0)] + K_1 \sigma (T_B^4 - T_D^4)$$

zugeführt, wobei K_1 einen von den geometrischen Dimensionen der Anordnung abhängigen Faktor, λ' eine Abkürzung des Ausdruckes $\frac{w_1}{\sqrt{6\pi}}(C_v + R/2)$ darstellt.

---

[1]) Dies gilt unter der Voraussetzung, daß der Akkommodationskoeffizient am Draht für die vom Band kommenden (heißen) Molekeln der gleiche ist, wie für die von der Gefäßwand kommenden. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint in der Tat der Akkommodationskoeffizient in erster Linie von der Temperatur des Drahtes, nicht von der der ankommenden Molekeln abzuhängen.

Gleichzeitig **verliert** der Draht durch Wärmeleitung, Strahlung und Ableitung an den Enden den Energiebetrag:

$$\Delta E^{-} = K_{II}\,\alpha_1 \lambda' c_1 (T_D - T_0) + K_{II}\,\sigma (T_D^4 - T_0^4) + A' (T_D - T_0).$$

Nach Einstellung einer konstanten Drahttemperatur muß $\Delta E^{-} = \Delta E^{+}$ sein. Hieraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} K_I \alpha_1 (T_B - T_0) &= (K_I + K_{II})(T_D - T_0) \\ &\quad + \frac{A'(T_D - T_0)}{\alpha_1 \lambda_1' c_1} - \frac{\sigma [K_I (T_B^4 - T_D^4) - K_{II} (T_D^4 - T_0^4)]}{\alpha_1 \lambda_1' c_1}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Für das zweite Gas ergibt sich der gleiche Ausdruck; doch sei angenommen, daß bei diesem eine zusätzliche Heizung vom Betrage H_D nötig sei, um wieder die gleiche Drahttemperatur wie im ersten Falle zu erreichen. Es gilt dann:

$$\left.\begin{aligned} K_I \alpha_2 (T_B - T_0) &= (K_I + K_{II})(T_D - T_0) \\ &\quad + \frac{A'(T_D - T_0)}{\alpha_2 \lambda_2' c_2} - \frac{\sigma [K_I (T_B^4 - T_D^4) - K_{II} (T_D^4 - T_0^4)]}{\alpha_2 \lambda_2' c_2} - \frac{H_D}{\alpha_2 \lambda_2' c_2}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Da die Messungen, wie erwähnt, unter der Voraussetzung gleicher Wärmeleitfähigkeit der Gase erfolgen, ist zu setzen: $\alpha_1 \lambda_1' c_1 = \alpha_2 \lambda_2' c_2$. Durch Subtraktion der Gleichung (6) von Gleichung (5) erhält man somit, da ja T_B, T_D und T_0 in beiden Fällen die gleichen sind:

$$K_I (T_B - T_0)(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{H_D}{\alpha_2 \lambda_2' c_2} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_1 - \alpha_2 = \frac{H_D}{K_I (T_B - T_0)\, \alpha_2 \lambda_2' c_2}.$$

Stellt man nun die Heizung des Bandes ab (nicht aber die zusätzliche Heizung des Drahtes!), mißt die sich einstellende Übertemperatur $\Delta T'$ des Drahtes und faßt alle Konstanten der rechten Seite in der Konstanten C zusammen, so gelangt man in der Tat zu der Gleichung (4).

Die Durchführung der Messungen auf diese Art ist indessen experimentell verhältnismäßig umständlich und nimmt viel Zeit in Anspruch, wodurch leicht die Genauigkeit der Versuche infolge kleiner Undichtigkeiten der Apparatur u. dgl. beeinträchtigt wird; auch beeinflussen Schwankungen der Zimmertemperatur in merklichem Umfang die Meßgenauigkeit (wegen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Zuleitungsdrähte usw.). Es wurde daher untersucht, ob sich die unmittelbar gemessene Temperaturerhöhung $T_D - T_0$ des dünnen Drahtes (bei eingeschalteter Bandheizung) in ihrer Abhängigkeit vom Akkommodationskoeffizienten zur Ermittlung der letzteren verwenden läßt. Es ergab sich **empirisch** (durch eine Anzahl von Messungen an Gasen mit bekannten α und C_v), daß sich $T_D - T_0$ (unter sonst gleichen Bedingungen) praktisch linear mit α ändert. Daher konnte diese Kurve, deren Verlauf möglichst genau festgelegt wurde, die eigentliche Grundlage für die Ermittlung unbekannter Akkommodationskoeffizienten bilden.

b) Die Druckmessung.

Die Druckmessung erfolgte mittels eines Hitzdrahtmanometers, welches dauernd auf der Temperatur 0° gehalten wurde. Zunächst wurde der gesamte relative Verlauf der Eichkurve dieses Manometers unter Verwendung eines nicht adsorbierbaren Gases (Kr) mittels der Pipettenmethode aufgenommen. Zur Gewinnung von Absolutwerten bei anderen Gasen wurden dann im Druckgebiet von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm einige Drucke mittels eines besonders konstruierten MacLeodschen Manometers gemessen.

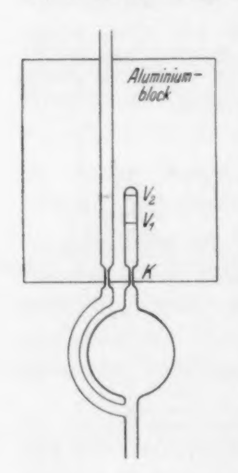
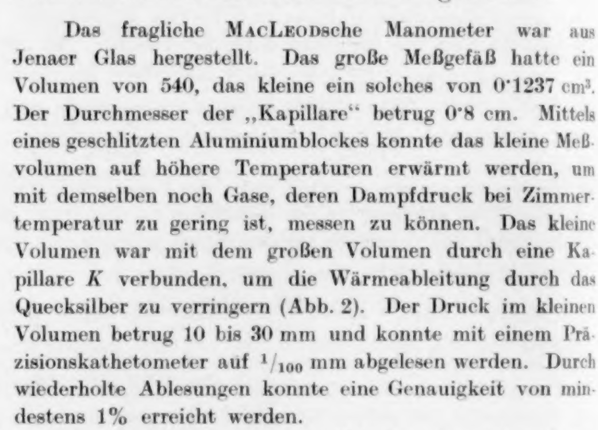
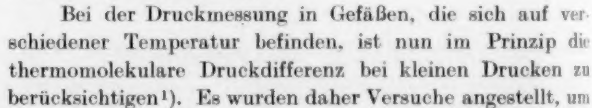


Abb. 2. Das heizbare MacLeodsche Manometer.


Das fragliche MacLeodsche Manometer war aus Jenaer Glas hergestellt. Das große Meßgefäß hatte ein Volumen von 540, das kleine ein solches von 0·1237 cm³. Der Durchmesser der „Kapillare" betrug 0·8 cm. Mittels eines geschlitzten Aluminiumblockes konnte das kleine Meßvolumen auf höhere Temperaturen erwärmt werden, um mit demselben noch Gase, deren Dampfdruck bei Zimmertemperatur zu gering ist, messen zu können. Das kleine Volumen war mit dem großen Volumen durch eine Kapillare K verbunden, um die Wärmeableitung durch das Quecksilber zu verringern (Abb. 2). Der Druck im kleinen Volumen betrug 10 bis 30 mm und konnte mit einem Präzisionskathetometer auf $^1/_{100}$ mm abgelesen werden. Durch wiederholte Ablesungen konnte eine Genauigkeit von mindestens 1% erreicht werden.


Bei der Druckmessung in Gefäßen, die sich auf verschiedener Temperatur befinden, ist nun im Prinzip die thermomolekulare Druckdifferenz bei kleinen Drucken zu berücksichtigen[1]). Es wurden daher Versuche angestellt, um ihre Größe bei den vorhandenen Gefäßdimensionen zu bestimmen. Die Bestimmung wurde ähnlich, wie in der Arbeit von Hunsmann[1]) beschrieben, ausgeführt. Es ergab sich, daß die thermomolekulare Druckdifferenz bei den vorhandenen Rohrdimensionen und Temperaturdifferenzen noch innerhalb der Meßgenauigkeit lag.

2. Experimentelle Einzelheiten.

a) Versuchsanordnung.

Einen Überblick über die Versuchsanordnung gibt Abb. 3. Sie bestand aus dem Meßgefäß M_1, dem Hitzdrahtmanometer M_2, dem Pipettensystem P_1, der durch eine Pipette verschlossenen Ausfriertasche P_2 als Vorratsgefäß für das leichtkondensierbare Gas und dem McLeodschen Manometer. Zwischen McLeodschem Manometer und der übrigen Apparatur war eine Falle angebracht, die auf $-60°$ ab-

[1]) W. Hunsmann, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 23.

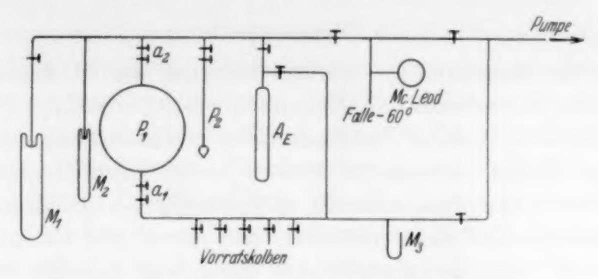


Abb. 3. Die Versuchsanordnung.

gekühlt wurde, um den Quecksilberdampf von der Apparatur fern zu halten. An das Pipettensystem P_1 schloß sich ein Rohr mit den Gasvorratskolben und dem Manometer M_3 an. Zur Erzeugung eines einwandfreien Hochvakuums wurde außer einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe eine Falle A_E benutzt, in der sich Aktivkohle befand. Diese Falle wurde mit flüssiger Luft gekühlt.

b) Das Meßgefäß.

Das Meßgefäß bestand aus einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 5 cm (Abb. 4). In ihm befanden sich ein 2 mm breites, $^1/_{100}$ mm dickes Platinband und ein $^{1\cdot5}/_{100}$ mm dicker Platindraht. Beide waren ungefähr 18 cm lang. Sie waren im Abstand von 1 mm möglichst straff gespannt. Am Band waren außer den beiden Stromzuführungen zwei Sonden angebracht, am Draht an jedem Ende eine weitere Zuleitung, die zur Messung der Spannungen mit dem Kompensationsapparat dienten. Zum besseren Temperaturkontakt zwischen Gefäßwand und Band bzw. Drahtende waren die unteren Lötstellen durch Platindrähte mit der Gefäßwand verbunden, die darin eingeschmolzen waren. Dies erwies sich notwendig, da sonst durch Aufheizung des Glasrohres, das die Zuleitungen erhielt, keine gleichen Ausgangswiderstände zu erreichen waren. Vor der eigentlichen Messung wurde das Gefäß zur Alterung des Platinbandes und Drahtes und zur Entfernung der letzten Spuren adsorbierbarer Gase im Hockvakuum 30 Stunden auf 150° erhitzt.

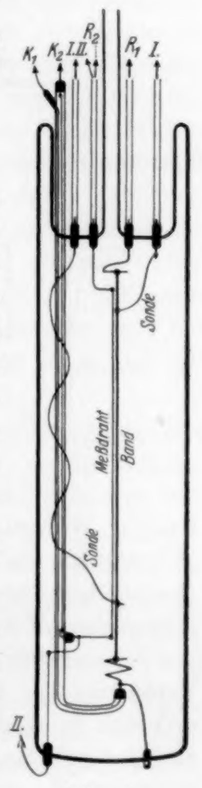


Abb. 4.
Das Meßgefäß.

c) Temperaturbäder.

Als Temperaturbäder wurden benutzt bei 0° Eis in Wasser, −80° feste Kohlensäure in Methanol, +29° siedendes Pentan und +56° siedendes Aceton. Die Siedebäder bestanden aus einem doppelwandigen Gefäß, in dessen Mantel soviel Siedeflüssigkeit gefüllt wurde, daß sie das innere Gefäß nicht berührte. Der Mantel war mit einem Rückflußkühler verbunden, der durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war. Das innere Gefäß diente zur Aufnahme des Meßgefäßes und war zum besseren Temperaturkontakt mit Paraffinöl gefüllt.

d) Elektrische Meßanordnung (Abb. 5).

Es befanden sich in je einem Stromkreis der jeweils unbekannte Widerstand X, ein bekannter Widerstand R und ein Vorschaltwiderstand K. Die Enden des unbekannten Widerstandes X und des be-

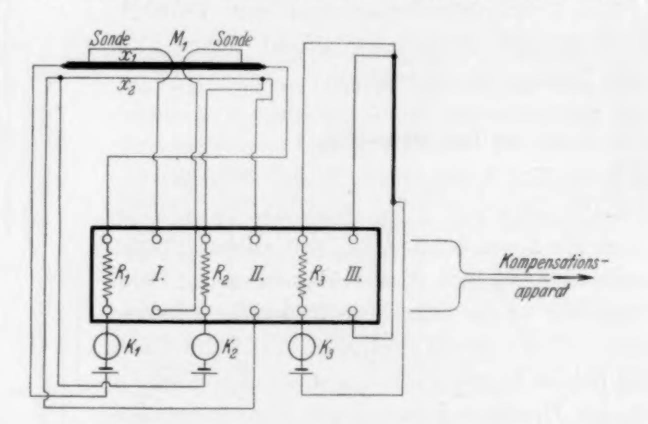


Abb. 5. Die elektrische Meßanordnung.

kannten Widerstandes R waren mit jeweils gegenüberliegenden Quecksilbernäpfen des Schalters S verbunden. Die an gegenüberliegenden Quecksilbernäpfen liegenden Spannungen wurden mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat gemessen. Das Verhältnis der am Widerstand X und R liegenden Spannungen ist dann gleich dem Verhältnis der Widerstände X/R. Die Widerstände R waren annähernd so groß wie die Widerstände X. Die Widerstände R bestanden aus Manganin und befanden sich in einem Paraffinölbad. Während die am Band und Manometerwiderstand liegenden Spannungen so groß waren, daß die in der Meßanordnung vorhandenen

Thermospannungen kaum störten, mußte für die Messung des Widerstandes vom dünnen Draht eine sehr kleine Spannung benutzt werden, um eine Erwärmung des Drahtes zu verhindern. Die durch den dünnen Draht geschickte Stromstärke betrug etwa 10^{-4} A. Bei diesen Stromstärken wirken parasitäre Thermospannungen stark störend. Es erwies sich daher als erforderlich, die Zimmertemperatur mehrere Stunden vor und während der Messung auf etwa $^1/_2{}^\circ$ konstant zu halten, was mittels eines Gasofens mit automatischer Temperaturregulierung erreicht werden konnte.

e) Ausführung der Messungen.

Nachdem die Apparatur mit der Diffusionspumpe leergepumpt war, wurden die letzten Gasreste durch die mit flüssiger Luft gekühlte Aktivkohlefalle entfernt. Das Meßgefäß befand sich von vonherein in dem jeweiligen Temperaturbad. Die Widerstände vom geheizten Band und Meßdraht wurden 2 Stunden hindurch alle 15 Minuten bestimmt und die Messung erst begonnen, nachdem keine Widerstandsänderungen mehr festzustellen waren. Vor jeder Messung fand weiter eine Prüfung der Apparatur auf Dichtigkeit durch Schließen des Hahnes zur Aktivkohlefalle statt. Die Heizstromstärke des Platinbandes und Hitzdrahtmanometers wurden während aller Messungen konstant gehalten. Die Konstanz wurde mit dem Kompensationsapparat geprüft. Sie wurde so eingestellt, daß die Übertemperatur des Bandes anfangs (im Vakuum) ungefähr 30° betrug.

Bei nicht adsorbierbaren Gasen wurde die Pipette a_1 mit dem Gas unter Ablesung des Druckes am Manometer M_3 gefüllt und der Druck, wie bereits erwähnt, so eingestellt, daß im Meßgefäß für verschiedene Gase bei Zugabe einer Pipette die gleiche Temperaturabnahme eintrat. Mit der Pipette a_2 wurden dann nacheinander innerhalb einer Meßserie jeweils fünf Pipetten in das Meßgefäß gegeben, die insgesamt einen Druck von ungefähr 10^{-3} mm ergaben, wobei 5 Minuten nach Zugabe je einer Pipette die Widerstände von Band und Draht mit dem Kompensationsapparat gemessen wurden. Die Änderung des Widerstandes von Band und Draht wurden hiernach als Funktion der Pipettenzahlen dargestellt (Abb. 6a). Durch Veränderung des Druckmaßstabes wurden die Abkühlungskurven zur Deckung gebracht (Abb. 6b).

Der hierfür notwendige Faktor F ergab durch Multiplikation mit dem am Manometer M_3 abgelesenen Druck das für gleiche Wärmeleitfähigkeit benötigte Druckverhältnis.

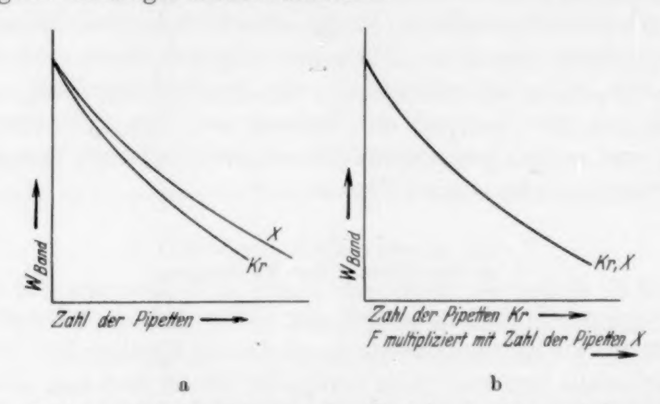


Abb. 6a. Abkühlungskurven des Platinbandes für zwei Gase.

Abb. 6b. Abkühlungskurven des Platinbandes für zwei Gase unter Benutzung von zwei Druckmaßstäben.

Zur Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten wurden die Widerstände des dünnen Drahtes als Funktion der Pipettenzahlen Krypton bzw. der Pipettenzahlen X multipliziert mit dem Faktor F

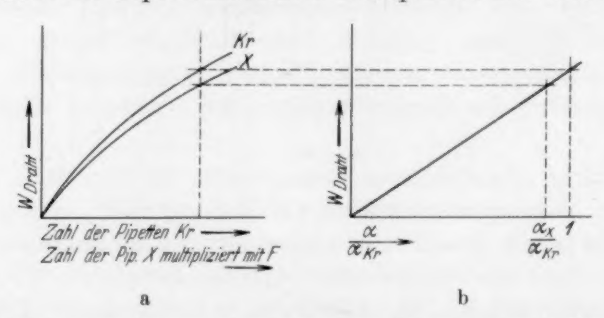


Abb. 7a. Erwärmungskurven dünnen Drahtes für zwei Gase bei Benutzung von Druckmaßstäben, die gleicher Wärmeleitfähigkeit entsprechen.

Abb. 7b. Das Verhältnis der Akkommodationskoeffizienten als Funktion der Drahttemperaturen bei gleicher Bandtemperatur.

aufgetragen (Abb. 7a). Der Widerstand des Drahtes im Hochvakuum wurde als Anfangswert benutzt. Trägt man jetzt die Widerstände des Drahtes bei einer bestimmten Bruttowärmeleitfähigkeit, d. h. bei ein und derselben Bandtemperatur als Funktion des Verhältnisses

α_X/α_{Kr} auf, so erhält man, wie bereits erwähnt, eine praktisch geradlinige Kurve, die durch den Nullpunkt geht (Ab. 7b). Aus ihr ist somit das gewünschte Verhältnis α_X/α_{Kr} direkt abzulesen.

Nach dieser Methode wurden zunächst die Akkommodationskoeffizienten von einigen Gasen bei 0° und — 80° C bestimmt, deren Molwärmen bei entsprechenden Temperaturen bekannt waren (Tabelle 1).

Tabelle 1. Verhältnis der Akkommodationskoeffizienten einiger Gase zum Akkommodationskoeffizienten des Xenon an Platin. (I. direkt gemessen; II. mittels Gleichung (1) unter Verwendung eines bekannten Wertes für C_v bestimmt.)

Badtemperatur	0°		— 80°	
Gas	I	II	I	II
Xenon	1	1	1	1
Krypton	0·945	0·935	0·99	0·985
Argon	0·92	0·91	0·97	0·97
Neon	0·71	0·72	0·77	0·765
Stickstoff	0·81	0·805	0·87	0·865
Kohlendioxyd	0·84	0·835	0·89	0·90
Wasserstoff	0·345	0·34	0·39	0·395

Aus der Tabelle 1 und der auf Abb. 8 wiedergegebenen Kurve ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung der ohne Benutzung der Molwärmen und der nach Gleichung (1) zu gewinnenden Akkommodationskoeffizienten. Eine Bestimmung des Verhältnisses der Akkommodationskoeffizienten unabhängig von der Bestimmung und Kenntnis der Molwärmen ist daher mittels der geschilderten Methode gut durchführbar. Die Methode ist, wie die Messungen am H_2 zeigen, auch imstande, zur Bestimmung von Molwärmen bei solchen Gasen zu dienen, deren Akkommodationskoeffizienten bedeutend kleiner als eins sind.

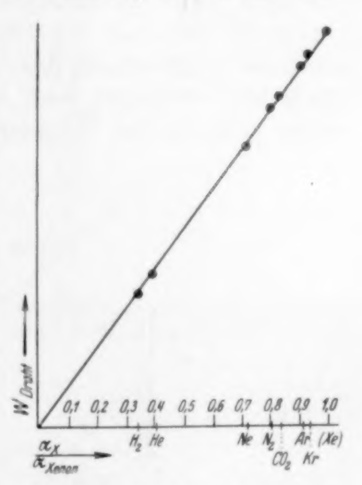


Abb. 8. Versuchsergebnisse für α bei einigen Gasen, deren Molwärmen bekannt sind.

Das Verfahren mußte bei stark adsorbierbaren Gasen ein wenig modi-

fiziert werden. Die Einführung des Gases erfolgte hier mittels einer Gaspipette, die unmittelbar mit einer Ausfriertasche verbunden war. In letztere wurde zunächst das zu messende Gas einkondensiert; danach wurde dort der Dampfdruck durch geeignete Kältebäder so eingestellt, daß bei Zugabe einer Pipette und nach erfolgter Adsorption an der Wand, was ungefähr 15 Minuten dauerte, sich im Meßgefäß ein Druck einstellte, der ungefähr der Wärmeleitung bei Zugabe einer Pipette Krypton entsprach. So wurden, ähnlich wie bei nicht adsorbierbaren Gasen, fünf bis acht Pipetten zugegeben, die insgesamt etwa die gleiche Abkühlung des Bandes bewirkten, wie die Zugabe von fünf Pipetten Krypton. 15 Minuten nach Zugabe jeder Pipette wurden dann die Widerstände vom Band, Draht und Hitzdrahtmanometer gemessen. Die Darstellung der Abkühlungskurven vom Band und der Erwärmungskurven des Drahtes erfolgte bei den adsorbierbaren Gasen als Funktion des am Hitzdrahtmanometer M_2 gemessenen Druckes. Die weitere Auswertung der Kurven erfolgte wie bei den nicht adsorbierbaren Gasen durch Variieren des Druckmaßstabes mit dem Faktor F, wodurch das für gleiche Wärmeleitfähigkeit notwendige Verhältnis der Drucke bekannt war. Die Auswertung der Akkommodationskoeffizienten geschah ebenfalls wie oben.

3. Versuchsergebnisse.

a) Wasserdampf.

Um zu prüfen, ob das Verfahren auch bei einem ungewöhnlich stark adsorbierbaren Gase befriedigend arbeitet, wurden zunächst einige Versuche mit Wasserdampf ausgeführt. Die mittels des S. 180

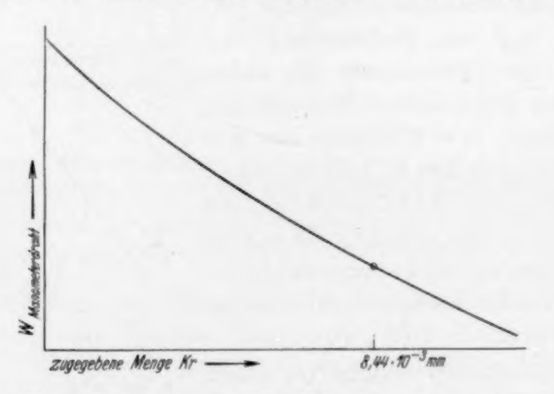


Abb. 9. Eichkurve des Hitzdrahtmanometers.

beschriebenen Verfahrens gewonnene Eichkurve des Hitzdrahtmanometers zeigt Abb. 9.

Abb. 10 gibt die Abkühlungskurven des Bandes für Krypton und für Wasserdampf wieder. Für den Umrechnungsfaktor F ergibt sich hiernach der Wert 0·265.

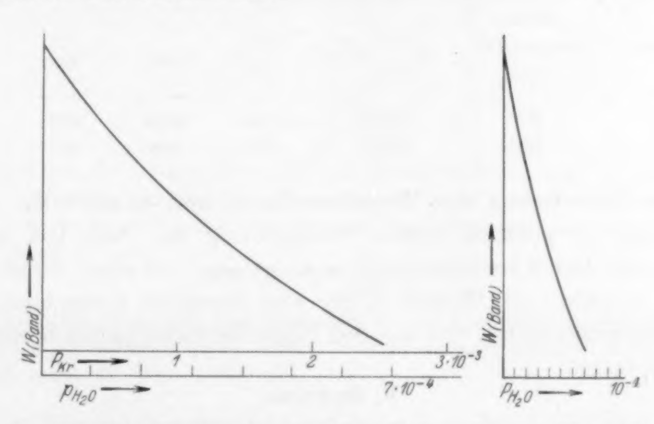


Abb. 10. Abkühlungskurven des Bandes für Krypton und Wasserdampf.

Abb. 11 enthält die beiden Widerstandskurven des Meßdrahtes für Krypton und Wasserdampf für gleiche Wärmeleitung bei 273° Badtemperatur. Der Maßstab für Wasserdampf ist daher mit dem Faktor F multipliziert. Aus Abb. 11 ergibt sich dann der Akkommodationskoeffizient wie oben beschrieben; man gelangt in diesem Falle

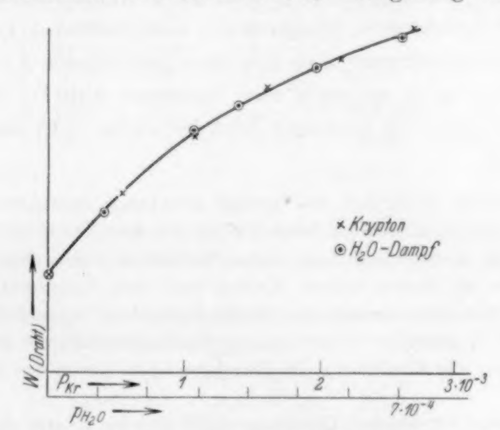


Abb. 11. Erwärmungskurven des dünnen Drahtes für gleiche Bandtemperaturen bei Krypton und Wasserdampf.

zufällig für das Meßgas zu dem gleichen α-Wert wie für das Eichgas, während sich bei einer etwas höheren Temperatur ein kleinerer Wert für $\alpha_{H_2O}/\alpha_{Kr}$ ergibt.

Tabelle 2. Versuchsergebnisse für Wasserdampf.

Badtemperatur Grad	Mitteltemperatur Grad	$\frac{P_{H_2O}}{P_{Kr}} = F$	$\frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_{Kr}}$	C_v gem.	C_v ber.	Fehler %
273	287	0·265	1·00	5·96	6·00	0·7
327	339	0·265	0·98	6·08	6·07	0·2

Die Berechnung der Molwärme kann nun unmittelbar mittels Gleichung (1) erfolgen (unter Verwendung des Abb. 10a zu entnehmenden Druckverhältnisses); man gelangt auf diese Weise für C_v zu den Angaben der Tabelle 2, die eine durchaus zufriedenstellende Übereinstimmung mit den aus den Normalschwingungen berechneten Werten zeigen.

b) Hydrazin.

Bei den Versuchen zur Ermittlung der Molwärme des Hydrazins trat eine neue unerwartete Schwierigkeit auf. Vorversuche ergaben nämlich, daß das Hydrazin auch im gasförmigen Zustande sehr stark, sogar bis zu recht kleinen Drucken herab, zu Doppelmolekülen assoziiert ist[1]). Trotzdem die Assoziation bei sehr kleinen Drucken nur geringfügig war, ergab sich doch die Notwendigkeit, eine Bestimmung des Assoziationsgleichgewichtes durchzuführen, um die Druckmessung mittels des McLeodschen Manometers entsprechend korrigieren zu können. Da wir abnehmen, daß Angaben über dieses Assoziationsgleichgewicht auch an sich von Interesse sind[2]), teilen wir im folgenden das von uns benutzte Meßverfahren und die erhaltenen Ergebnisse mit.

In dem kleinen Meßgefäß des bereits erwähnten heizbaren McLeodschen Manometers wurden zwei Marken angebracht, die zwei etwa im Verhältnis 3:1 stehende Volumina abgrenzten. Das genaue Verhältnis wurde durch Kompression von Krypton bis zu diesen beiden Marken mit dem Gasgesetz ermittelt. Im MacLeodschen Manometer wurde der Hydrazindruck so eingestellt, daß er nach Kompression auf V_1 ungefähr 10 mm betrug. Es wurden mehrere Druckablesungen gemacht, bei denen die Einstellung des Gleichgewichtes durch das Konstantwerden

[1]) Mittels einer Stockschen Gaswaage ergab sich bei 10 mm und 303° $M = 55$, mittels der Dumasschen Methode bei 340 mm und 378·8° $M = 64·8$. [2]) Vgl. hierzu W. Fresenius und J. Karweil, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 12.

des Druckes zum Ausdruck kam. Danach wurde zum Volumen V_2 weiter komprimiert, wo ebenfalls die sich einstellenden Drucke gemessen wurden. Die Druckmessungen wurden mehrere Male wiederholt, wobei die größten Schwankungen 1% betrugen. Die Verhältnisse p_1/p_2 und V_1/V_2 waren somit experimentell bestimmt.

Mit Hilfe der Gleichungen

$$K_p = \frac{4\,\varepsilon_1^2\,p_1}{1-\varepsilon_1^2} = \frac{4\,\varepsilon_2^2\,p_2}{1-\varepsilon_2^2}, \tag{I}$$

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{1+\varepsilon_1}{1+\varepsilon_2}, \tag{II}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}\,\frac{(1-\varepsilon_1^2)}{(1-\varepsilon_2^2)} \tag{III}$$

ließen sich nun die Dissoziationsgrade ε der Doppelmolekeln sowie K_p ermitteln[1]). Durch Ausführung der gleichen Messungen bei einer zweiten Temperatur ist es dann ohne weiteres möglich, die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes entsprechend:

$$\log K_p = -\frac{W_p}{4{\cdot}573\,T} + B$$

festzulegen. Die erhaltenen Ergebnisse gibt Tabelle 3 wieder; dieselben lassen sich durch $\log K_p = -3060/T + 8{\cdot}68$ (Druck in mm) zusammenfassend darstellen; für W_p folgt somit der Wert 14000 cal.

Tabelle 3. Versuchsergebnisse der Bestimmung des Assoziationsgleichgewichtes vom Hydrazin $2\,N_2H_4 \rightleftarrows N_4H_8$.

V_1/V_2	T	p_1	p_2	p_1/p_2	n_1/n_2	ε_1	ε_2	K_p
0·2837	323°	31·08	9·08	3·422				
		30·95	9·02	3·431				
		31·00	9·03	3·437				
		31·02	9·03	3·435				
		31·01*	9·04*	3·431*	0·972	0·036	0·067	0·164
	346°	34·62	10·37	3·338				
		34·80	10·40	3·345				
		35·08	10·43	3·363				
		33·72	10·02	3·364	2. Messung			
		33·24	9·94	3·343	2. Messung			
		—	—	3·350*	0·950	0·071	0·129	0·698

* Mittelwerte.

Die Bestimmung der Akkommodationskoeffizienten erfolgte unabhängig vom Druck. Es wurden lediglich die zu gleicher Wärme-

[1]) Die Gleichung (III) wurde graphisch ausgewertet. Bei kleinen Dissoziationsgraden ließ sich die Näherungslösung

$$\frac{1}{\varepsilon_1} = \frac{\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2}\sqrt{\frac{p_1}{p_2}} - 1}{1 - \frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}}$$

verwenden.

leitung gehörigen Drahttemperaturen zusammengestellt. Gleiche Wärmeleitfähigkeit bedeutet gleiche Bandtemperatur. Es wurden daher aus Abb. 12, die die Bandtemperaturen als Funktionen der Pipettenzahlen Krypton enthält, die zu jedem Meßpunkt des Hydrazins gehörigen Abszissenwerte entnommen und in Abb. 13 eingetragen.

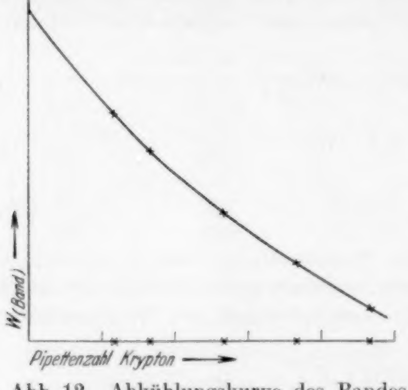


Abb. 12. Abkühlungskurve des Bandes für Krypton.

Zu diesen Punkten wurden dann die dazugehörigen Drahtwiderstände eingezeichnet. Aus den beiden sich ergebenden Kurven erhält man dann (vgl. Abb. 13, rechte Teilfigur) direkt den Akkommodationskoeffizienten, wie bei dem schon oben beschriebenen Verfahren.

Zur Druckmessung war das Hitzdrahtmanometer 2 nicht geeignet, da bei einer Variation des Druckes eine Änderung des Dissoziationsgrades eintritt und die Druckwiderstandskurve bei einem dis-

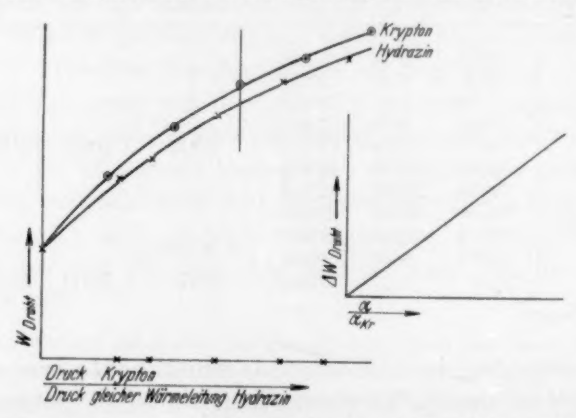


Abb. 13. Erwärmungskurven des dünnen Drahtes für gleiche Bandtemperaturen bei Krypton und Hydrazin.

soziierenden Gase nicht mit der bei einem anderen Gase übereinstimmen wird. Es wurde daher der Druck direkt mit dem McLeodschen Manometer ermittelt und der zu der entsprechenden Wärmeleitfähigkeit gehörende Druck des Kryptons durch Extrapolation gewonnen. Das

Verhältnis dieser beiden Drucke ist dann das für die Berechnung nach Gleichung (1) benötigte, doch ist hierbei zu berücksichtigen, daß während der Kompression im McLeod eine Änderung des Dissoziationsgrades eintritt, was unter Verwendung von Gleichung (II) ohne weiteres möglich ist.

Tabelle 4. Versuchsergebnisse bei der Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten und der Molwärme des Hydrazins.

T_{Bad} Grad K	Mittel-temperatur	$p_{Hydrazin}$ (mm)	K_p	ε Diss.-Grad d. Doppel-molekeln	α/α'	$\frac{p_{Krypton}}{p_{Hydrazin}}$	C_v
195	212	$6 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	0·8	4·82	20·2
273·2	287	$6 \cdot 10^{-4}$	0·003	0·75	0·9	4·08	11·2
302·4	315	$6 \cdot 10^{-4}$	0·039	0·98	0·96	4·08	9·6
330·4	341	$6 \cdot 10^{-4}$	0·275	0·996	0·98	4·54	10·4

In Tabelle 4 sind die für Hydrazin im Temperaturgebiet des Bades von 195° bis 300·4° K erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Nach den im Meßgefäß sich einstellenden Dissoziationsgraden wären von vornherein bei Temperaturen unterhalb 300° abnorm hohe Molwärmen zu erwarten, wie man ihnen bei dissoziierenden Gasgemischen zu begegnen pflegt. Aus den erhaltenen Ergebnissen scheint jedoch hervorzugehen, daß am Hitzdraht keine Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes erfolgt, da die tatsächlich gemessenen Molwärmen durchaus von der normalen Größe sind. Daß sich das Dissoziationsgleichgewicht auch im Gasraum nur langsam einzustellen scheint, ergibt sich aus den Messungen mit dem geheizten McLeodschen Manometer, wo beim Hydrazin erst nach ungefähr 5 Minuten eine konstante Druckeinstellung beobachtet wurde, während beim Krypton und Wasserdampf sich sofort der Enddruck einstellte. Die Verweilzeiten der (N_2H_4)- bzw. $(N_2H_4)_2$-Molekeln am Band bzw. am Draht scheinen also für die Gleichgewichtseinstellung zu klein zu sein. Die für die Molwärme erhaltenen Ergebnisse sind somit im wesentlichen als Molwärmen eines Gemisches von N_2H_4 und N_4H_8 aufzufassen und nicht die als eines dissoziierenden Gases. Auffallend ist auch der Temperaturverlauf des Akkommodationskoeffizienten, welcher zeigt, daß der Akkommodationskoeffizient für das Doppelmolekül bedeutend kleiner ist als für das einfache. Für die beiden höchsten Temperaturen, bei denen der Assoziationsgrad nur noch sehr gering ist, ergibt sich eine gute

Übereinstimmung mit den von FRESENIUS und KARWEIL[1]) aus den Normalschwingungen berechneten Werten der Molwärmen (9·65 cal bei 315° und 10·38 cal bei 341°). Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als die benutzten Frequenzen der Normalschwingungen auf spektroskopischen Messungen beruhen, die nicht an einfachen N_2H_4-Molekeln, sondern an Doppelmolekeln ausgeführt wurden; man wird also schließen dürfen, daß die Normalschwingungen der N_2H_4-Molekeln bei ihrem Zusammentritt zu Doppelmolekeln sich nicht sehr erheblich ändern können, bzw. daß eine gewisse Kompensation dadurch eintritt, daß ein Teil der Frequenzen sich beim Übergang der Molekeln vom ungebundenen in den gebundenen Zustand vergrößert, ein Teil aber verkleinert. Zu dem gleichen (zunächst vielleicht etwas überraschenden) Ergebnis gelangten übrigens auch BONNER und HOFSTADTER[2]) sowie HERMANN und HOFSTADTER[3]) gelegentlich ihrer Untersuchungen über das ultrarote Absorptionsspektrum des Ameisensäure- und des Essigsäuredampfes[4]).

[1]) W. FRESENIUS und J. KARWEIL, loc. cit. [2]) L. G. BONNER und R. HOFSTADTER, J. chem. Physics **6** (1938) 531. [3]) R. C. HERMANN und R. HOFSTADTER, J. chem. Physics **6** (1938) 534. [4]) Vgl. hierzu auch die Untersuchung von J. GOUBEAU über das RAMAN-Spektrum des Hydrazins, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 237.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

November 1939.

Die Kristallitorientierung in Fasercellulosen[1]).

Von

E. Plötze und **H. Person.**

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 39.)

Röntgenographische Untersuchungen an polymerhomologen Reihen von abgebauter nativer Fasercellulose ergaben, daß die Texturgüte, d. h. die Halbwertsbreite einer längs eines DEBYE-Ringes aufgenommenen Schwärzungskurve, für jeweils eine Reihe eine Konstante ist; und zwar wurde für abgebaute Ramiefasern der Wert $\bar{\alpha}/2 = 15°$ und für abgebaute Baumwollfasern der Wert $\bar{\alpha}/2 = 32°$ ermittelt. Dieser experimentelle Befund ermöglicht die Feststellung und quantitative Abschätzung einzelner Faktoren, die die Festigkeitseigenschaften von Fasercellulosen bedingen.

Eine Anzahl experimenteller Untersuchungen des Chemischen Instituts der Universität Freiburg haben ergeben, daß nicht eine Art von Cellulose existiert, sondern eine polymerhomologe Reihe[2]). Glieder dieser Reihe haben das gleiche Bauprinzip und unterscheiden sich in ihrem „Durchschnittspolymerisationsgrad" (DP). Die physikalischen Eigenschaften sind eine Funktion dieses DP, und dadurch sind die Unterschiede der einzelnen Cellulosearten bedingt. Die Tabelle 1 gibt einige Beispiele von Fasercellulosen mit ihren DP- und

Tabelle 1. Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) und Durchschnittsfestigkeitswerte (trocken) von Fasercellulosen.

Faser	DP	Reißfestigkeit g/den.	Bruchdehnung %	Knickbruchfestigkeit
Ramie	3000	7·56	5·8	3500
Baumwolle	3000	2·87	12·7	9800
Zellstoff	1200—700	—	—	—
Zellwolle (Viscoseverfahren)	500—350	2·20	20·7	350
Zellwolle (Kupferverfahren)	500—250	1·98	17·6	300

[1]) 236. Mitteilung über „Makromolekulare Verbindungen" und zugleich 58. Mitteilung über „Cellulose". [2]) H. STAUDINGER, K. FREY, R. SIGNER, W. STARCK und G. WIDMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2308. H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2331. H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3132. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: J. Springer 1932.

Festigkeitswerten[1]). Wie aus diesen Angaben zu ersehen ist, verlaufen die spezifischen Festigkeitswerte nicht proportional dem DP, denn die technischen Fasern müßten eine viel geringere Festigkeit aufweisen, als sie bereits besitzen.

Die physikalischen Fasereigenschaften werden durch eine Anzahl von Faktoren bestimmt, und zwar durch folgende: erstens durch den spezifisch chemischen Bau des Makromoleküls, zweitens durch seine Länge oder seinen DP[2]), drittens, da diese Substanzen nicht einheitlich, sondern aus einem Gemisch Polymerhomologer bestehen[3]), durch die jeweilige Massenverteilungsfunktion[4]) und viertens durch die Lagerung der Fadenmoleküle zur Faserachse, d. h. sowohl durch die Kristallitgröße als auch Kristallitorientierung. Um quantitative Angaben über die Beeinflussung der Festigkeitswerte durch die genannten Faktoren aufstellen zu können, ist es selbstverständlich erforderlich, daß nicht wahllos irgendwelche Fasercellulosen, native und technische, miteinander verglichen werden, sondern nur „Reihen“, bei denen systematisch möglichst ein oder höchstens zwei Parameter variieren. Besondere Bedeutung erhalten die Untersuchungen polymerhomologer Reihen, denn bei diesen bleiben innerhalb der Reihe unverändert der spezifisch chemische Bau des Makromoleküls und, wie festgestellt wurde, die Polymolekularität[5]). Weiterhin wurde bisher angenommen, daß auch die Kristallitorientierung beim Abbau unverändert bleibt, da derartige polymerhomologe Fasercellulosen dargestellt werden durch oxydativen oder hydrolytischen Abbau — in festem Zustand — von hochmolekularer nativer Fasercellulose. Es treten somit in einer polymerhomologen Reihe als variable Größen nur noch auf der DP und die Kristallitgröße. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß nahezu eindeutige Beziehungen zwischen Polymerisationsgrad und Festigkeitseigenschaften aufgestellt werden können. Eine experimentelle Bestätigung der plausiblen Annahme, daß in einer durch Abbau hergestellten polymerhomologen Reihe die Orientierung der Kristallite unverändert bleibt, fehlte bislang und ist unter anderem als Aufgabe der vorliegenden Untersuchung gestellt.

[1]) H. Staudinger und M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1565.
[2]) H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3132.
[3]) H. W. Kohlschütter, Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 75. H. Staudinger, Papier-Fabrikant **36** (1938) 373. [4]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. [5]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **44** (1938) 102.

Die Kristallitorientierung ist röntgenographisch ermittelt worden, und zwar an zwei polymerhomologen Reihen von Ramie und Baumwolle. Die gereinigte hochmolekulare Ramiefaser ist oxydativ mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung[1]), die Baumwollfaser teils

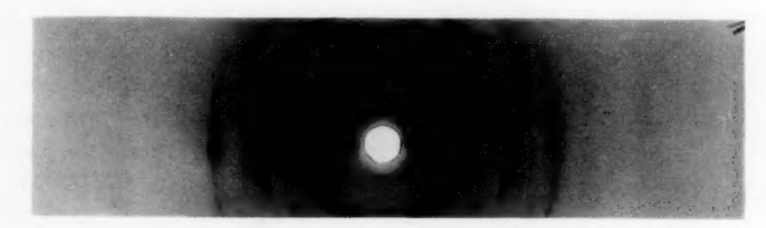


Abb. 1a. Ramiefaser DP 3000.

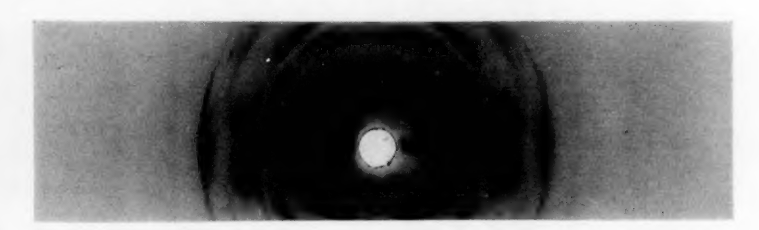


Abb. 1b. Ramiefaser DP 200.

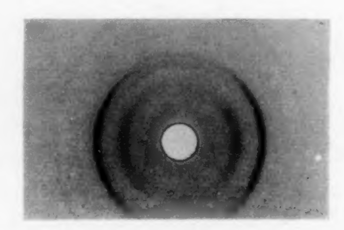


Abb. 2a. Baumwollfaser DP 3000.

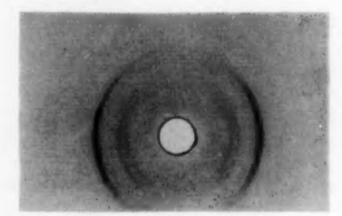


Abb. 2b. Baumwollfaser DP 290.

in saurer Bichromatlösung[2]) und teils in Bisulfatlösung abgebaut worden[3]). Die DP-Werte der einzelnen Abbaupräparate sind in SCHWEIZERS Reagens gemessen. Die Texturuntersuchungen wurden durchgeführt mit einem offenen Seemannrohr, betrieben mit ge-

[1]) H. STAUDINGER und A. W. SOHN, Naturwiss. **27** (1939) 548.
[2]) H. STAUDINGER und A. W. SOHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1709.
[3]) H. STAUDINGER und M. SORKIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1565.

glätteter Gleichspannung, und es wurde belichtet mit gefilterter (Ni: 0·01 mm) Kupfer—K_α-Strahlung. Die Diagramme sind — da zunächst nur der Orientierungseffekt untersucht werden sollte —

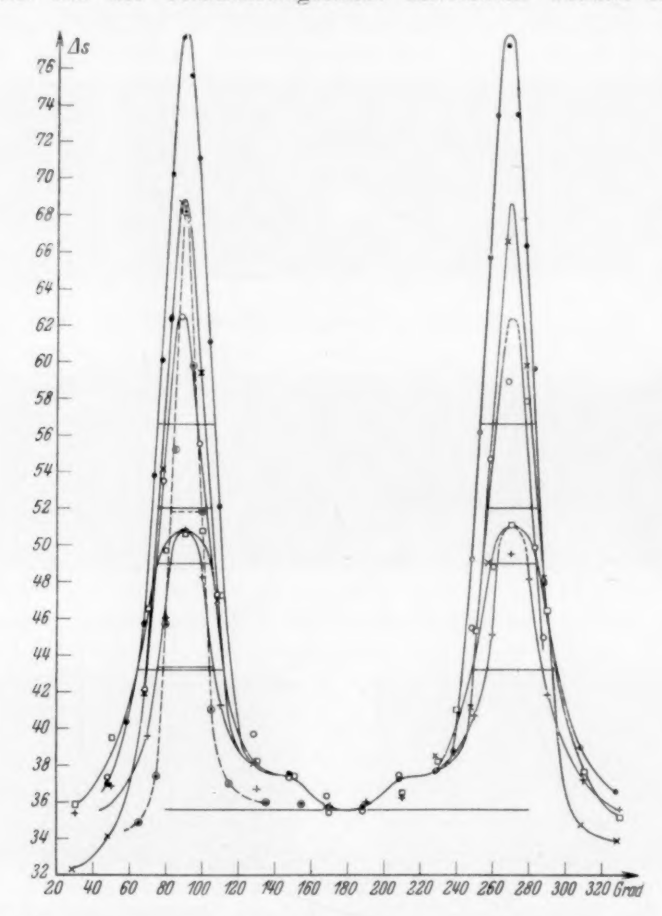


Abb. 3. Halbwertsbreiten von polymer-homologen Ramiefasern.
⊙ DP > 3000. × DP = 3000. ● DP = 1700.
○ DP = 1700. □ DP = 600. + DP = 230.

mit einer einfachen Seemannschen „Debye-Scherrer-Kamera" (Durchmesser 57 mm) aufgenommen worden. Die Durchstrahlung erfolgte mit eng ausgeblendetem Strahlenbündel senkrecht zur Faserachse, und es waren bei den konstant eingehaltenen Betriebsdaten (40 kV Gleichspannung, 25 mA Emission) eine Belichtungszeit von

45 Minuten erforderlich. In den Abb. 1 und 2 sind einige der erhaltenen Röntgendiagramme wiedergegeben. Diese lassen erkennen, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe, selbst bei einer so weitgehenden Änderung des DP-Wertes um mehr als eine Größenordnung (3000 bis 200) die Diagramme identisch sind. Um über den Orientierungsgrad der Kristallite in einer Faser quantitative Aussagen angeben zu können, sind die Schwärzungen der stets besonders starken Äquatorinterferenzen längs ihrer Debye-Ringe, d. h. zentrisch zum Durchstoßpunkt durchphotometriert worden[1]). Die Ergebnisse sind in der Abb. 3 für Ramie und in der Abb. 4 für Baumwolle dargestellt. Mit einem Fehler von etwa 5% lassen sich die Halbwertsbreiten aus diesen Kurven angeben. Die Schwärzungen um die Werte 0° oder 360° zeigen gegen die bei 180° Unterschiede auf. Diese sind verursacht entweder durch Filmrand oder Filmabdeckung, und es ist deshalb der Schwärzungswert bei 180°, der bei diesen orientierten Fasern mit dem Filmgrund identisch ist, als Schwärzungsgrund angenommen. Aus den Photometerkurven ergibt sich für Ramiefasern eine mittlere Halbwertsbreite von $\alpha/2 = 15°$. Ein besonders auffallender Wert $\alpha/2 = 8{,}5°$, d. h. besonders weitgehende Parallelorientierung der Kristallite zur Faserachse, zeigt eine mechanisch sehr sorgfältig präparierte Ramiefaser[2]). Die ersichtliche Streuung der Halbwertsbreiten dürfte durch mechanische Störungen beim technischen Aufschluß der Fasern bedingt sein. Die Baumwollreihe zeigt eine bedeutend größere Halbwertsbreite $\alpha/2 = 32°$ mit einer auffallend geringeren Streuung, d. h. geringeren mechanischen Störungsempfindlichkeit dieser Fasern. In der Tabelle 2 und Abb. 5 sind zu-

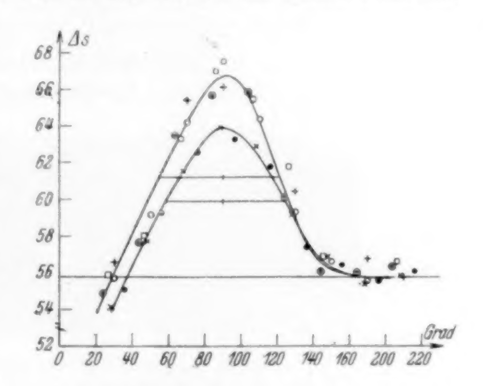


Abb. 4. Halbwertsbreiten von polymerhomologen Baumwollfasern.
□ DP = 2550. ● DP = 1000. ◌ DP = 800.
⊙ DP = 600. + DP = 290. × DP = 165.

[1]) O. Kratky, Kolloid-Z. **64** (1933) 213. R. Hosemann, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 356. W. Schieber, Angew. Chem. **52** (1939) 561. [2]) Für die freundliche Überlassung dieser Faser danken wir Frau Dr. M. Staudinger.

Tabelle 2. Textur und Reißfestigkeit von polymerhomologen Fasercellulosen[1]).

Faser			DP	Reißfestigkeit g/den.	Halbwertsbreite α/2 Grad	
I. Ramie:	1.	unbehandelt, frisch	> 3000	—	8·5	
	2.	oxydativ abgebaut in: Wasserstoffperoxyd	3000	6·67	14·2	$\overline{\alpha}/2 = 15°$
	3.		1700	6·83	16·0	
	4.		1700	6·83	15·4	
	5.		600	4·76	22·6	
	6.		230	0·71	15·4	
II. Baumwolle:	1.	abgebaut in: Bichromatlösung	3000	2·97	32·3 ± 1	
	2.	Bisulfatlösung	2550	2·31		
	3.	„	800	1·78		
	4.	„	600	1·50		
	5.	Bichromatlösung	550	1·08		
	6.	Bisulfatlösung	290	0·46		

Abb. 5. Reißfestigkeit und Textur polymer-homologer Ramie- und Baumwollfasern.

sammenfassend die Texturgüte, d. h. Halbwertsbreiten und, als Beispiel einer Festigkeitsgröße, die mit einem Schopper ermittelten Reißfestigkeiten (trocken), beide in Abhängigkeit vom DP, dargestellt. Aus dieser Darstellung ist einmal zu entnehmen, daß die Texturgüte in einer durch Abbau dargestellten polymerhomologen Reihe unverändert bleibt. Somit wird die früher angeführte Annahme experimentell bestätigt. Durch eine Anzahl von Untersuchungen[2])

[1]) H. Staudinger und J. Jurisch, Melliand Textilber. **20** (1939) 693.

[2]) H. Staudinger und M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1565. H. Staudinger, M. Sorkin und E. Franz, Melliand Textilber. **18** (1937) 681. H. Stau-

wurde folgender charakteristische Verlauf für Zerreißfestigkeit, Knickbruchfestigkeit und Dehnung innerhalb einer polymerhomologen Reihe festgestellt: Polymerhomologe mit DP von 3000 bis 800 zeigen annähernd konstante Festigkeitswerte, solche von 800 bis 200 fallen steil zu geringeren ab, und unterhalb eines DP von 200 liegen keine definierten Fasereigenschaften mehr vor. Da nun die Texturgüte auch bei DP-Werten erhalten bleibt, bei denen der charakteristische Abfall der Festigkeitswerte eintritt, so kann also dieser nur bedingt sein durch die Variation der Kristallitgröße und durch das Anwachsen der Lückenzahl zwischen den Fadenmolekülen in der Faserrichtung. Schließlich ergibt die Zusammenstellung der Ramie- und Baumwollwerte, wie ausschlaggebend speziell für die Reißfestigkeiten von Fasern gleichen Bauprinzips der Orientierungsgrad der Kristallite ist.

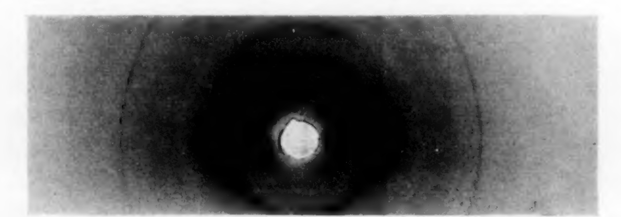


Abb. 6. Technische Cellulosefaser DB 340.

Wie bereits erwähnt wurde, zeigen technische Fasercellulosen (DP: 200 bis 300) zum Unterschied gegen die auf gleichen DP-Wert abgebauten nativen Fasern höhere Festigkeitsdaten. Auf Grund des Herstellungsverfahrens wird man annehmen müssen, daß die Kristallitorientierung in diesen nach dem einfachen Spinnverfahren hergestellten technischen Fasern eine geringe ist. In Abb. 6 und 7 sind als Beispiel Diagramm und Photometerkurve derartiger technischer Fasern wiedergegeben. Diese lassen erkennen, daß über den zu Sicheln ausgezogenen Äquatorinterferenzen gleichmäßig geschwärzte DEBYE-Ringe liegen. Dies bedeutet, daß ein Teil der Kristallite, und zwar die — auf Grund des Düsenspinnverfahrens — den Fasermantel bildenden, nahezu parallel zur Faserachse orientiert sind, während die den Kern bildenden ungeordnet bleiben. Diese Modellvorstellung konnte durch spezifische Gewichtsbestimmungen an Fasern

DINGER, Papier-Fabrikant **36** (1938) 373. H. STAUDINGER und J. JURISCH, V. Z. f. Zellwolle **44** (1939) 375. H. STAUDINGER und F. REINICKE, Kunstseide u. Zellwolle **21** (1939) 280.

von H. STAUDINGER und J. JURISCH[1]) bestätigt und weiterhin durch die angeführten Röntgendiagramme anschaulich demonstriert werden. Die erhöhte Festigkeit der technischen Fasern ist nun dadurch bedingt, daß trotz gleichen DP-Wertes und trotz gleicher Zusammensetzung aus polymerhomologen Fadenmolekülen die Anordnung der „Lockerstellen" in beiden Fasern eine verschiedene ist. Bei einer abgebauten nativen Faser werden die Lockerstellen, d. h. die Zwischenräume zwischen den Kristalliten, auf jeweils nahezu gleicher Faserhöhe liegen, während sie bei der technischen Faser unregelmäßig in der

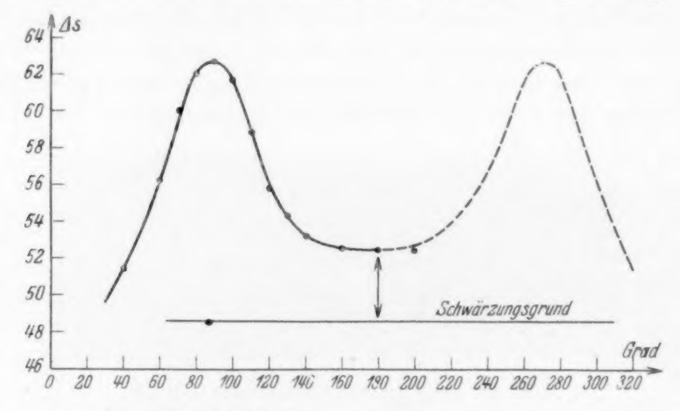


Fig. 7. Halbwertsbreite einer technischen Cellulosefaser: (DP = 340).

Höhe der Faser verteilt sind. Diese gegenseitige „Translation der Kristallite" in Richtung der Faserachse und ihre „Verfilzung" im Faserkern ist als Ursache der erhöhten Zerreißfestigkeit dieser Fasern gegenüber abgebauten nativen Fasern gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades anzunehmen.

Herrn Prof. Dr. H. STAUDINGER sind wir für die Anregung und fördernde Unterstützung dieser Untersuchungen zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Für die Herstellung der verschiedenen Faserpräparate danken wir den Herren Dr. J. JURISCH, Dr. A. W. SOHN und Dr. F. FINK und Herrn Prof. Dr. E. STEINKE für die Überlassung von Institutsmitteln. Außerdem dürfen wir der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft für die Unterstützung der Untersuchungen unsern besten Dank aussprechen.

[1]) H. STAUDINGER und J. JURISCH, Melliand Textilber. **20** (1939) 693.

Freiburg i. Br., Physikalisches Institut der Universität.

Über die stöchiometrische Assoziation von Dipolmolekülen in Lösungen.

Von

Heinz Dunken.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Halle-Wittenberg.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 11. 39.)

Es wird an einigen Beispielen nachgewiesen, daß die aus osmotischen Messungen bestimmte Assoziation von Dipolmolekülen in dipollosen Lösungsmitteln dem Massenwirkungsgesetz gehorcht.

I. Fragestellung.

Die Assoziation von Molekülen mit einem Dipolmoment ist eine oft und mit den verschiedensten Methoden festgestellte und untersuchte Tatsache. Seit Molekulargewichtsbestimmungen an gelösten Stoffen ausgeführt werden, mißt man für gewisse Substanzen zu hohe Molekulargewichte. Diese zu hohen Molekulargewichte sind schon von BECKMANN[1]), v. AUWERS[2]) und W. BILTZ[3]) auf Assoziation, d. h. Zusammenlagerung von Molekülen, zurückgeführt und mit dem chemischen Charakter und der Konstitution der Stoffe in Zusammenhang gebracht worden. Seit der Entwicklung der DEBYEschen Dipoltheorie kann sowohl die Fähigkeit der Moleküle zur Assoziation, als auch weitgehend der chemische Charakter durch die Kräfte zwischen den Dipolen der Moleküle erklärt werden. Die neuere Entwicklung endlich hat zu Erkenntnissen geführt, die es als unzweckmäßig erscheinen lassen, etwa noch zwischen Assoziationsfähigkeit und chemischem Charakter als besonderen Eigenschaften zu unterscheiden und eines als Ursache des anderen hinzustellen. Vielmehr wird man immer versuchen, alle Eigenschaften eines Stoffes aus den Kräften und der Gestalt seiner Moleküle abzuleiten. Dieser Versuch ist von K. L. WOLF und seinen Mitarbeitern[4]) an Flüssigkeiten und Gemischen von Flüssigkeiten mit Erfolg durchgeführt worden.

[1]) BECKMANN, Z. physik. Chem. **2** (1888) 729. [2]) v. AUWERS, Z. physik. Chem. **12** (1893) 689. [3]) W. BILTZ, Z. physik. Chem. **27** (1898) 529; **29** (1899) 249. [4]) Letzte Veröffentlichung: K. L. WOLF und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 359. Dort siehe weitere Literatur.

Hinsichtlich der Assoziation ergab sich folgende Erkenntnis: Flüssigkeiten (und feste Körper), in einer Flüssigkeit gelöst, liefern Ionen und Dipole, je nach dem Lösungsmittel und den Kräften zwischen den Ladungen im Molekül, aber vorwiegend Ionen oder Dipole. Darnach kann man die Stoffe nach ihrem jeweiligen Verhalten als Ionenbildner oder Elektrolyte und als Dipolbildner bezeichnen. Die Ionenbildung äußert sich vorwiegend in der Leitfähigkeit einer Lösung, die Dipolbildung in der Größe und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, beide Erscheinungen aber in dem durch osmotische Messungen bestimmten mittleren Molekulargewicht. Den schwachen und den starken Elektrolyten entsprechen die schwachen und starken Dipolbildner. Die Lösungen der schwachen Elektrolyte enthalten „freie" Ionen und undissoziierte Moleküle, deren Konzentrationsverhältnisse durch das Massenwirkungsgesetz in Gestalt des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes beschrieben werden. Ihnen entsprechen die schwachen Dipolbildner (z. B. Carbonsäuren und Alkohole), deren Lösungen freie Dipolmoleküle und unzerfallene Molekülkomplexe (Übermoleküle) enthalten. Diese unzerfallenen Komplexe (Übermoleküle) erscheinen von der Seite der freien Moleküle aus natürlich als Assoziationskomplexe, und zwar als Mehrfachmoleküle (Einer-, Zweier-, Dreier- usw. -moleküle). Die starken Elektrolyte sind in ihren Lösungen vollständig in Ionen zerfallen. Für ihre konzentrationsabhängigen Eigenschaften gilt die DEBYE-HÜCKELsche Theorie der starken Elektrolyte. Starke Dipolbildner sind in gleicher Weise in freie Dipolmoleküle zerfallen. Die Konzentrationsabhängigkeit z. B. ihrer Orientierungspolarisation, wird von der DEBYEschen Theorie der Rotationsbehinderung beschrieben. Die Assoziation (Übermolekülbildung) der schwachen Dipolbildner in der Theorie von K. L. WOLF sollte entsprechend der Dissoziation der schwachen Ionenbildner dem Massenwirkungsgesetz folgen. Diese Frage ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

II. Assoziation und Massenwirkungsgesetz.

a) Bisherige Ergebnisse.

BRIEGLEB[1]) glaubt, bei verdünnten Lösungen von „Fettsäuren, Nitrilen, Alkoholen usw." die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes voraussetzen zu dürfen. An anderer Stelle[2]) schließt der gleiche Ver-

[1]) G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937. S. 144. [2]) G. BRIEGLEB, Z. physik. Chem. (B) 10 (1930) 205.

fasser aus den Messungen von TRAUTZ und MOSCHEL[1]), daß in Lösungen von Fettsäuren in Benzol bei unendlicher Verdünnung der bimolekulare Zustand approximiert wird, was aber bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes (MWG) nicht der Fall sein kann. WOLF, HEROLD und FUCHS[2]) berechnen die Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation für assoziierende Dipolmoleküle. Wenn angenommen wird, daß sich nur Doppelmoleküle bilden, aber hinsichtlich des Momentes beliebig viel verschiedene Arten von Doppelmolekülen, so kann die Polarisation nach dem MWG mit der Konzentration nur steigen, fallen oder konstant bleiben. Ein Maximum oder Minimum oder beides zugleich, kann die Polarisationskurve nur haben, wenn nicht nur Doppelmoleküle, sondern auch noch höhere Übermoleküle gebildet werden, was bei den Alkoholen z. B. mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen übereinstimmt. TRAUTZ und MOSCHEL[1]) haben die Molekulargewichte der Fettsäuren bis zur Valeriansäure in Benzol gemessen, und sie haben geprüft, ob das MWG erfüllt ist unter der Annahme, daß sich nur Doppel- oder nur Dreiermoleküle bilden. Sie beobachten, daß die Konstanten nicht konstant sind und einen Gang mit der Konzentration haben. Das stimmt zumindest bei der Valeriansäure nicht mehr, deren für Doppelmoleküle berechnete Konstante zwar bei ansteigendem Molekulargewicht mit den Meßfehlern schwankt, aber nicht den geringsten Gang mehr hat. Aus den Messungen von TRAUTZ und MOSCHEL folgt also ganz eindeutig — was die Verfasser anscheinend übersehen haben —, daß Valeriansäure in Benzol nur zu Doppelmolekülen assoziiert und dabei dem MWG folgt.

MEISENHEIMER und DORNER[3]) unterscheiden zwei Fälle von Assoziation: 1. Allgemeine Assoziation zu Molekülhaufen, charakterisiert durch eine lineare Abhängigkeit der Assoziation von der Konzentration. Das MWG soll für diese Fälle nicht gelten. Aber die von den Verfassern gegebene Ableitung einer Formel für die lineare Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation enthält eine versteckte und näherungsweise Anwendung des MWG. Wie weiter unten gezeigt wird, widerspricht nämlich eine linear mit der Konzentration zunehmende Assoziation nicht dem MWG. 2. Eine spezielle Asso-

[1]) TRAUTZ und MOSCHEL, Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926) 13. [2]) K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik. Bd. 6, II, B. Leipzig 1935. [3]) MEISENHEIMER und DORNER, Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 130; **523** (1936) 301.

ziation zu Mehrfachmolekülen. Diese gehorcht „angenähert" dem MWG und soll immer von der allgemeinen Assoziation überlagert sein. Dabei wird das MWG nur für Doppelmoleküle angesetzt. MEISENHEIMER und DORNER konnten die Frage, ob Fettsäuren bei kleinen Konzentrationen bimolekular bleiben oder monomolekular werden, endgültig entscheiden. Sie führten ihre Molekulargewichtsbestimmungen bis zu kleinen Konzentrationen durch und konnten dabei den Abfall des Molekulargewichts auf den einfachen Wert erfassen. KEMPTER und MECKE[1]) bestimmten kürzlich aus der den nicht assoziierten Phenolmolekülen zugeordneten ultraroten OH-Absorptionsbande die Konzentration an Einermolekülen von Phenol in Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff. Die Konzentration an Einermolekülen bei Phenolkonzentrationen von 0·0375 bis 6 Mol/l folgt dem MWG.

b) Massenwirkungsgesetz bei Doppelmolekülen.

Nach den bisherigen Messungen scheinen die Fettsäuren in Lösungen vorwiegend Doppelmoleküle zu bilden, da man bei Molekulargewichtsbestimmungen über einen weiten Konzentrationsbereich das zweifache Molekulargewicht findet, und erst bei kleinen Konzentrationen einen Abfall zum einfachen Molekulargewicht findet. Wie kann nun unter der zunächst unbewiesenen Annahme, daß nur Einer- und Doppelmoleküle vorliegen, untersucht werden, ob dabei das MWG erfüllt ist? Die als Nebenvalenzreaktion aufgefaßte Doppelmolekülbildung führt zu dem Gleichgewicht

$$2\,A_1 \rightleftarrows A_2$$

zwischen Einer- und Doppelmolekülen.

Gemessen wird das mittlere Molekulargewicht $\overline{M}$. Der Quotient $\overline{M}/M_1$, wo M_1 das einfache Molekulargewicht bedeutet, wird als mittlerer (oder scheinbarer) Assoziationsfaktor $\bar{f}$ definiert:

$$\bar{f} = \frac{\overline{M}}{M}\,.$$

Das mittlere Molekulargewicht $\overline{M}$ kommt nun wie folgt zustande: Ist n_1 die Konzentration an Einermolekülen mit dem Molekulargewicht M_1 und n_2 die Konzentration an Doppelmolekülen mit dem Molekulargewicht $M_2 = 2\,M_1$, so ist $\overline{M}$ das Gewicht von 1 Mol des Gemisches von Einer- und Doppelmolekülen. Es ist das Gewicht der Einermoleküle im Liter $= n_1 M_1$, das Gewicht der Doppelmoleküle

[1]) KEMPTER und MECKE, Naturwiss. 27 (1939) 583.

$n_2 M_2 = 2\, n_2 M_1$. Das sind zusammen $n_1 + n_2$ Mole; also ist $\overline{M}$ das Gewicht von **einem** Mol des Gemisches

$$\overline{M} = \frac{n_1 M_1 + 2\, n_2 M_1}{n_1 + n_2}$$

und nach Definition

$$\bar{f} = \frac{\overline{M}}{M_1} = \frac{n_1 + 2\, n_2}{n_1 + n_2}.$$

Nach dem MWG muß sein

$$\frac{n_1^2}{n_2} = K_{12}. \tag{1}$$

$n_1 + 2\, n_2$ ist die Zahl Mole Einermoleküle, die in der Lösung vorhanden sind, ohne Rücksicht darauf, ob sie als Einer- oder Doppelmoleküle vorliegen. Das ist aber die Ausgangskonzentration, bzw. die durch die Einwaage gegebene Konzentration, die mit n_0 bezeichnet sei. $n_1 + n_2$ ist die Anzahl Mole Einer- und Doppelmoleküle, die mit n bezeichnet sei.

Es folgt dann weiter:

$$n_2 = \frac{1}{K_{12}} \cdot n_1^2.$$

$$\bar{f} = \frac{n_1 + (2/K_{12}) \cdot n_1^2}{n_1 + (1/K_{12}) \cdot n_1^2} = \frac{n_0}{n}. \tag{2}$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt durch Substitution:

$$n_0 \frac{(2 - \bar{f})^2}{\bar{f}(\bar{f} - 1)} = K_{12}. \tag{3}$$

Diese Beziehung stellt (entsprechend dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz) die Form des MWG dar, die für die hier gemessenen Größen am zweckmäßigsten ist. Es wurden nun Molekulargewichtsbestimmungen an Laurinsäure, Stearin- und Palmitinsäure durchgeführt, und zwar aus der Siedepunktserhöhung nach dem Verfahren von SWIETOSLAWSKI in benzolischer Lösung. Die dabei gefundene Abhängigkeit des Assoziationsfaktors von der Konzentration ist für Laurinsäure in Abb. 1 wiedergegeben. Die nach der Gleichung (3) berechneten Konstanten erweisen sich für alle drei Säuren tatsächlich als hinreichend konstant und von der Konzentration unabhängig, wie die Tabelle 1 zeigt.

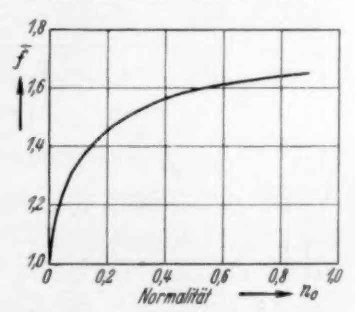


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation von Laurinsäure in Benzol.

Tabelle 1. Assoziationskonstanten in Benzol.

n_0	$\bar{f}$	$K_{12} \cdot 10^3$	n_0	$\bar{f}$	$K_{12} \cdot 10^3$
Laurinsäure.			Stearinsäure.		
0·029	1·19	83	0·033	1·29	45
0·071	1·31	83	0·046	1·33	47
0·118	1·37	87	0·063	1·45	29
0·165	1·42	87	0·079	1·47	32
0·213	1·46	92	0·094	1·48	36
0·258	1·50	86	0·116	1·49	41
0·305	1·51	95	0·138	1·50	45
0·355	1·54	91	0·159	1·51	49
0·404	1·55	96	0·179	1·53	49
0·451	1·57	93			
0·506	1·58	97	Palmitinsäure.		
0·551	1·59	99	0·027	1·37	21
0·606	1·60	101	0·051	1·47	21
0·662	1·61	102	0·079	1·52	23
			0·105	1·58	20
			0·134	1·60	22
			0·153	1·62	22
			0·195	1·67	19
			0·232	1·67	23

Damit dürfte erwiesen sein, daß in den untersuchten Fällen und Konzentrationsbereichen die Säuremoleküle, gemäß dem MWG sich ganz stöchiometrisch zu Doppelmolekülen zusammenlagern. Der „Assoziationskonstanten“ K_{12} kommt dann eine ähnliche Bedeutung zu wie der Dissoziationskonstanten der Säuren: Sie ist ein Maß für die Stärke der Assoziation. Zum Vergleich mit dem Ergebnis der obigen Prüfung auf Erfüllung des MWG sei hier ein Beispiel für die Genauigkeit angeführt, mit der das MWG für schwache Elektrolyte gilt (Tabelle 2)[1].

Tabelle 2.
Massenwirkungsgesetz bei schwachen Elektrolyten (Essigsäure).

n_0	$K_c \cdot 10^5$	n_0	$K_c \cdot 10^5$
0·0001	1·31	0·1	1·70
0·001	1·50	1·0	1·40
0·01	1·70		

Da es natürlich nur Sinn hat, solche Fälle zu untersuchen, in denen der Assoziationsfaktor ähnlich wie in Abb. 1 von der Konzentration abhängt und seine Werte zwischen 1 und 2 liegen, kann man die Berechnung der Konstanten nach Gleichung (3) sehr einfach

[1]) Nach KOHLRAUSCH, entnommen aus EGGERT, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Leipzig 1931. S. 469.

gestalten. Man berechnet ein für allemal den Ausdruck $\frac{(2-\bar f)^2}{\bar f(\bar f-1)} = g$ für alle Werte von $\bar f$ in Intervallen, die etwa den Meßfehlern entsprechen. Man braucht dann nur bei einem gemessenen $\bar f$-Wert den entsprechenden Funktionswert aus der Tabelle zu entnehmen und mit der zugehörigen Konzentration zu multiplizieren. Diese Tabelle der Werte der Funktion g sei wegen ihrer allgemeinen Brauchbarkeit hier mitgeteilt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Werte der Funktion $g = \frac{(2-\bar f)^2}{\bar f(\bar f-1)}$.

$\bar f$	g	$\bar f$	g	$\bar f$	g	$\bar f$	g
1·00	∞	1·26	1·672	1·51	0·3137	1·76	0·04305
1·01	97·0396	1·27	1·554	1·52	0·2914	1·77	0·03881
1·02	47·078	1·28	1·447	1·53	0·2723	1·78	0·03486
1·03	30·450	1·29	1·347	1·54	0·2544	1·79	0·03120
1·04	22·154	1·30	1·256	1·55	0·2375	1·80	0·02778
1·05	17·190	1·31	1·172	1·56	0·2216	1·81	0·02462
1·06	13·893	1·32	1·095	1·57	0·2065	1·82	0·02172
1·07	11·547	1·33	1·022	1·58	0·1924	1·83	0·01903
1·08	9·796	1·34	0·955	1·59	0·1792	1·84	0·01656
1·09	8·441	1·35	0·894	1·60	0·1667	1·85	0·01431
1·10	7·364	1·36	0·8364	1·61	0·1548	1·86	0·01225
1·11	6·485	1·37	0·7830	1·62	0·1438	1·87	0·01039
1·12	5·762	1·38	0·7328	1·63	0·1333	1·88	0·008704
1·13	5·152	1·39	0·6863	1·64	0·1234	1·89	0·007195
1·14	4·635	1·40	0·6429	1·65	0·1142	1·90	0·005845
1·15	4·187	1·41	0·6020	1·66	0·1055	1·91	0·004660
1·16	3·802	1·42	0·5640	1·67	0·0973	1·92	0·003622
1·17	3·464	1·43	0·5280	1·68	0·08965	1·93	0·002729
1·18	3·165	1·44	0·4948	1·69	0·08240	1·94	0·001974
1·19	2·903	1·45	0·4636	1·70	0·07563	1·95	0·001349
1·20	2·667	1·46	0·4340	1·71	0·06927	1·96	0·000850
1·21	2·456	1·47	0·4065	1·72	0·06330	1·97	0·000471
1·22	2·266	1·48	0·3805	1·73	0·05770	1·98	0·000206
1·23	2·095	1·49	0·3562	1·74	0·05250	1·99	0·0000537
1·24	1·941	1·50	0·3333	1·75	0·04762	2·00	0·0000000
1·25	1·800						

c) Doppel- und Dreiermoleküle.

Die Prüfung einer Reihe von Substanzen ergibt nun entweder Konstanz der Werte von K_{12} oder Inkonstanz in Form einer mehr oder weniger starken Konzentrationsabhängigkeit der K_{12}-Werte. Bei diesem Gang der Konstanten mit der Konzentration muß man zwei Fälle unterscheiden: 1. einen unechten Gang, wenn nämlich die Assoziationsfaktoren selber konstant und von der Konzentration unabhängig sind. Das ist immer der Fall, wenn man $\bar f$-Werte findet,

die nur wenig größer als 1 sind. Dann sind aber die betreffenden Moleküle überhaupt nicht assoziiert, und es ist dann natürlich sinnlos, das MWG anwenden zu wollen. 2. Den echten Gang, wie für die Benzoesäure in Abb. 2b dargestellt ist. Da in solchen Fällen der Assoziationsfaktor mit steigender Konzentration größer als 2 wird, sei angenommen, es bildeten sich neben den Doppelmolekülen auch noch Dreiermoleküle. Die Berechnung der Konstanten des MWG muß dann anders erfolgen, wie wenn nur Doppelmoleküle vorhanden wären.

Für die gleichzeitige Bildung von Zweier- und Dreiermolekülen, also das Gleichgewicht

$$\left.\begin{array}{l} 2\,A_1 \rightleftarrows A_2 \\ 3\,A_1 \rightleftarrows A_3 \end{array}\right\} \text{ mit } \begin{array}{l} n_1^2/n_2 = K_{12}, \\ n_1^3/n_3 = K_{13}, \end{array}$$

gilt entsprechend Gleichung (2) für die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen

$$\bar{f} = \frac{n_0}{n} = \frac{n_1 + (2/K_{12})\,n_1^2 + (3/K_{13})\,n_1^3}{n_1 + (1/K_{12})\,n_1^2 + (1/K_{13})\,n_1^3}. \tag{4}$$

Wenn nun n_0 bekannt und $\bar{f}$ bestimmt ist, so können damit noch nicht die Konstanten K_{12} und K_{13} der Gleichung (4) berechnet werden. Man müßte vielmehr verschiedene Wertepaare kombinieren und die entstehenden Gleichungen dritten Grades auflösen. Dieses Verfahren

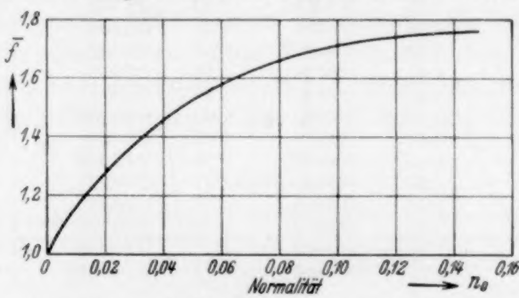


Abb. 2a. Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation von Benzoesäure in Benzol.

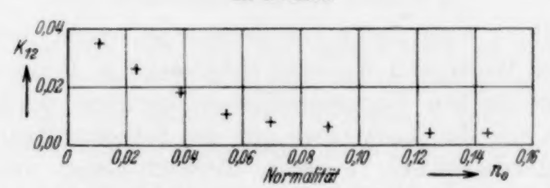


Abb. 2b. Unter Annahme der Bildung nur von Doppelmolekülen berechnete Gleichgewichtskonstanten des MWG.

ist von PREUNER und SCHUPP[1]) benutzt worden, als sie die Assoziation des Schwefels im Dampf untersuchten. Die bei ihnen entstehenden Gleichungen höheren Grades wurden mit einem Näherungsverfahren gelöst. Hier erwies sich ein anderes Verfahren als rechnerisch einfacher und zweckmäßiger. Bei der Benzoesäure z. B. kann man annehmen, daß bei sehr großer Verdünnung nur Zweiermoleküle als Assoziate vorliegen. Die dann unter der Annahme, daß nur Doppelmoleküle vorhanden sind, berechneten Konstanten auf die Konzentration Null extrapoliert, sollten den Wert von K_{12} liefern, der auch über den ganzen Konzentrationsbereich bei Anwesenheit von Dreiermolekülen für die Konzentration an Doppelmolekülen gilt. Dann braucht man nur probeweise einige Werte für K_{13} anzunehmen, diese sowie Werte für n_1 in Gleichung (4) einzusetzen und den Verlauf der dann geltenden $\bar{f}/n_0$-Kurve zu berechnen. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt, bis man berechnete und gemessene Kurve zur Deckung bringen kann. Damit hat man dann die Konstante K_{13} neben K_{12} erhalten[2]).

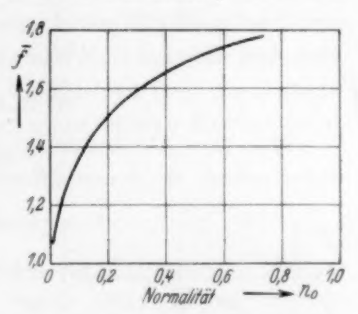


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation von Mesitylensäure in Benzol.

In den Abb. 2 und 3 sind gemessene Kurven dargestellt, die in der beschriebenen Weise untersucht worden sind. Die berechneten Assoziationsfaktoren sind mit den gemessenen in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	n_0	$\bar{f}_{exp.}$	$\bar{f}_{ber.}$
Benzoesäure	0·016	1·25	1·25
$K_{12} = 0·04$	0·048	1·50	1·47
$K_{13} = 0·003$	0·102	1·69	1·66
	0·185	1·79	1·82
Mesitylensäure[3])	0·10	1·37	1·38
$K_{12} = 0·1$	0·50	1·73	1·71
$K_{13} = 0·05$	0·70	1·78	1·78

[1]) PREUNER und SCHUPP, Z. physik. Chem. **68** (1909) 129. [2]) Diese Rechenmethode ist die gleiche, die benutzt wird, um aus Röntgeninterferenzen an Dämpfen Atomabstände in Molekülen zu berechnen. [3]) Nach Messungen von BERGER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 283 und (B) **28** (1935) 95.

Die so erhaltene Übereinstimmung beweist die Richtigkeit der Annahme, daß in den untersuchten Lösungen die Moleküle sich nur zu Zweier- und Dreiermolekülen zusammenlagern. Weitere Untersuchungen an den Fettsäuren werden demnächst zum Abschluß gebracht. Es scheint sich herauszustellen, daß die Fettsäuren um so mehr und um so höhere Übermoleküle bilden[1]), je kürzer die Länge der in ihnen enthaltenen Kette von C-Atomen ist, und umgekehrt mit wachsender Kettenlänge immer reinere Bimolekularität zeigen, und daß dabei das MWG streng gilt.

d) Höhere Übermoleküle.

Mit dem Rechenverfahren ist es nun auch möglich, Fälle zu untersuchen, in denen offenbar sehr viel höhere Komplexe als nur Doppelmoleküle vorliegen. Z. B. scheint die Assoziation von t-Butanol in Cyclohexan bei Vierermolekülen Halt zu machen (vgl. Abb. 4)[2]).

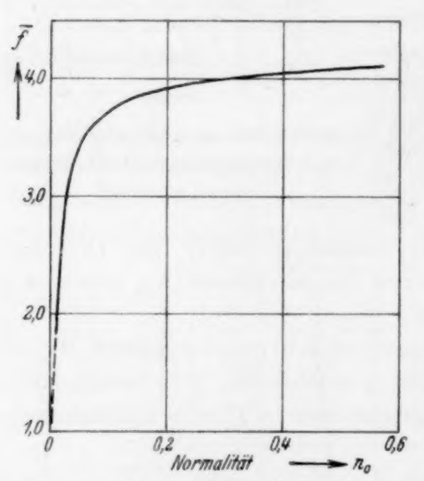


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation von t-Butanol in Cyclohexan.

In Tabelle 5 sind die unter der Annahme, daß sich nach der Gleichung

$$4\,A_1 \rightleftarrows A_4$$

nur Vierermoleküle bilden, berechneten Assoziationsfaktoren $f_{\text{ber.}}$ den gemessenen $f_{\text{exp.}}$ gegenübergestellt. (Die beiden eingeklammerten Werte sind extrapoliert.) Die Übereinstimmung ist wieder hinreichend, um die Annahme, daß sich nur Vierermoleküle bilden, zu rechtfertigen.

Bei gleichzeitigem Vorhandensein von noch mehr und höheren Komplexen nimmt die Gleichung (2) die Form einer Exponentialreihe an, mit der man jede experimentelle Kurve darstellen kann. Es ist dann nicht mehr festzustellen, ob die berechneten f-Werte

[1]) Über ähnliches Verhalten der Alkohole siehe Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935; K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237.

[2]) Nach Messungen von E. Steurer, Diss. Würzburg **1937**; siehe auch E. Steurer und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 107.

Tabelle 5.

n_0	$\bar{f}_{exp.}$	$\bar{f}_{ber.}$
0·0014	(1·20)	1·27
0·0084	(2·20)	2·33
0·0181	2·75	2·83
0·0354	3·20	3·19
0·066	3·60	3·46
0·255	3·98	3·78
0·386	4·05	3·86

mit den gemessenen übereinstimmen, weil das MWG gilt, woran nach allem übrigens nicht zu zweifeln ist, oder weil man die Näherung nur weit genug getrieben hat. Immerhin scheinen sich die Assoziationskurven der niederen Alkohole auf nicht höhere Komplexe als Sechsermoleküle zurückführen zu lassen.

III. Ergebnisse.

Daß die Carbonsäuren, insbesondere die Fettsäuren, Doppelmoleküle bilden, braucht hier nicht mehr bewiesen zu werden. Pfeiffer[1]) hat klar und eindeutig genug die Natur von bimolekularen Carbonsäuren als Molekülverbindungen der Säuren mit sich selber aufgezeigt. Das Doppelmolekül

$$(RCOOH)\ (RCOOH)$$

als Molekülverbindung ist nur ein Sonderfall der Verbindungen

$$(RCOOH)\ (R'COOH),$$

von denen eine größere Zahl isoliert worden ist[2]). Es ist aber nicht so, daß nur die Verbindungen

$$(RCOOH)\ (R'COOH)$$

kristallisiert erhalten werden können, und die Verbindungen

$$(RCOOH)\ (RCOOH)$$

nur im Dampf[3]) oder in Lösungen nachgewiesen werden können. Vielmehr liegen in den reinen festen Fettsäuren diese kristallisierten und damit isolierten, als Molekülverbindungen zu verstehenden bimolekularen Fettsäuren vor. Wie nämlich Becker und Jancke[4])

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1927. S. 122.
[2]) Hoogewerff und van Dorp, Chem. Zbl. **1903**, I, 150. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** (1914) 1580. [3]) Siehe die Literaturzusammenstellung bei E. Steurer und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 107 (Anm. 3).
[4]) Becker und Jancke, Z. physik. Chem. **99** (1922) 267.

und MÜLLER und SHEARER[1]) nachgewiesen haben, sind in den Kristallen der untersuchten höheren Fettsäuren immer zwei Moleküle in der Elementarzelle enthalten, und die aus den Röntgeninterferenzen ermittelten Identitätsabstände sind gleich der annähernd doppelten Länge der Fettsäuremoleküle. Ein solcher Kristall ist also aus Schichten von Doppelmolekülen aufgebaut. In Lösungen sollte die (Nebenvalenz-) Reaktion der Doppelmolekülbildung grundsätzlich immer zu Gleichgewichten zwischen Einer- und Doppelmolekülen führen, die wie bei jeder anderen Reaktion durch das MWG beschrieben werden. Diese Tatsache konnte nun durch die Auswertung von Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen werden. An niederen Fettsäuren und anderen Carbonsäuren kann das MWG nicht in so einfacher Form bestätigt werden, wenn nur die Bildung von Doppelmolekülen in Ansatz gebracht wird. Für die Inkonstanz der so berechneten Gleichgewichtskonstanten[2]) ist aber nicht eine überlagerte unstöchiometrische Assoziation verantwortlich (MEISENHEIMER und DORNER), sondern die Bildung von Übermolekülen mit einer höheren Zähligkeit als zwei neben den Doppelmolekülen. An eine solche Möglichkeit dachten unter anderen DOHSE und DUNKEL[3]) und TRAUTZ und MOSCHEL[4]), die aber nur die Möglichkeit prüften, ob sich ausschließlich Dreiermoleküle gebildet haben, was aber nach ihren Berechnungen nicht zutrifft. Es bilden sich vielmehr Doppel- und Dreiermoleküle nebeneinander, wie in Abschnitt II c nachgewiesen worden ist. An die Doppelmoleküle können sich also noch Einermoleküle anlagern. Das ist bei der keineswegs verschwindenden Größe des Dipolmoments der Säuredoppelmoleküle — 0·6 bis $1{\cdot}45 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.[5]) — durchaus erklärlich. Mit wachsender Kettenlänge nimmt die Fähigkeit der Fettsäuren, neben den Doppelmolekülen auch noch Dreiermoleküle zu bilden, ab, offenbar infolge der Abschirmung der *COOH*-Gruppen durch die CH_2-Ketten. Das entspricht genau der Abschirmung der *OH*-Gruppen durch die CH_2-Ketten, wie sie etwa in dem Gang der Lösungswärmen der homologen Alkohole in Hexan und Benzol zum Ausdruck kommt[6]). Die

[1]) A. MÜLLER und G. SHEARER, J. chem. Soc. London **123** (1923) 2043, 3156.
[2]) Unter anderen bei TRAUTZ und MOSCHEL, Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926) 13.
[3]) DOHSE und DUNKEL, J. chem. Soc. London **1930**, 2409. [4]) TRAUTZ und MOSCHEL, a. a. O. [5]) BRIEGLEB, Z. physik. Chem. (B) **10** (1930) 205. [6]) K. L. WOLF, PAHLKE und WEHAGE, Z. physik. Chem. (B) **28** (1936) 1. K. L. WOLF und TRIESCHMANN, Z. ges. Naturwiss. **1936**, 1.

den Dreiermolekülen entsprechenden Molekülverbindungen vom Typus

$$(RCOOH)\ (R'COOH)_2$$

sind seit langem bekannt[1]).

Mit der Assoziationskonstanten K_{1n} ist eine Größe gegeben, die für das jeweilige System schwacher Dipolbildner/Lösungsmittel charakteristisch ist und die Abhängigkeit der Übermolekülbildung von der Konzentration quantitativ zu beschreiben gestattet. Die Größe der Assoziationskonstanten K_{1n} ist ein Maß für die Fähigkeit einer Substanz, Übermoleküle der Zähligkeit n zu bilden, im Vergleich mit anderen Substanzen, und sie ist ein Maß für die entassoziierende Kraft eines Lösungsmittels auf eine Substanz, verglichen mit einem anderen Lösungsmittel. Vergegenwärtigt man sich dazu die Bedeutung der Dissoziationskonstanten bei den schwachen Elektrolyten, die ja auch ein Maß für die Dissoziation z. B. einer Säure und die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels ist, so erkennt man die weitgehende Entsprechung im Wesen und Verhalten der schwachen Elektrolyte und der schwachen Dipolbildner.

In der Lösung von *t*-Butanol in Cyclohexan besteht ein Gleichgewicht von Einermolekülen und Vierermolekülen. Diese ausschließliche Bildung von Vierermolekülen muß in dem sterischen Bau des *t*-Butanolmoleküls begründet sein, ohne daß jedoch bisher genau zu sagen wäre, in welcher Weise etwa der Einbau der OH-Gruppe in der Mitte des Moleküls die Vereinigung zu Vierermolekülen begünstigt. Diese Besonderheit des *t*-Butanols drückt sich auch in seiner Orientierungspolarisation aus[2]). Die Kurve der Abhängigkeit der Orientierungspolarisation von der Konzentration zeigt beim *t*-Butanol einen viel flacheren Verlauf als bei den anderen niederen Alkoholen, sie ist gegenüber dem für diese anderen Alkohole typischen Bild in Richtung auf einen monoton konstanten Verlauf auseinandergezogen, wie er etwa bei den Säuren noch weiter angenähert ist. Das würde damit übereinstimmen, daß nach den Molekulargewichtsbestimmungen die Bildung von Vierermolekülen schon bei sehr kleinen Konzentrationen vollendet ist, und sich dann nur noch eine kleine Andeutung einer weiteren Assoziation zeigt. Aufschlußreich ist hier wieder die Tatsache, daß *t*-Butanol mit anderen Hydroxylverbindungen wie Phenol und den Dioxybenzolen Molekülverbindungen bildet, die

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp, a. a. O. [2]) Hennings, Diss. Kiel 1935. S. 17 und Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 267.

von KREMANN und WLK[1]) festgestellt worden sind. Eine Anzahl von diesen Verbindungen enthält wie die Vierermoleküle des *t*-Butanols eine Vereinigung von vier *OH*-Gruppen, wie die Verbindungen vom Typus

$$(ROH)_2 \; R'(OH)_2.$$

Die Assoziation der anderen Alkohole verläuft auch stöchiometrisch; nach vorläufigen Berechnungen sind in ihren Lösungen Übermoleküle der Zähligkeiten von zwei bis sechs neben Einermolekülen enthalten; die jeweiligen Gleichgewichte folgen dem MWG. Einer weiteren Untersuchung bedarf die Frage, wie sich starke und schwache Dipolbildner in den Ergebnissen osmotischer Messungen unterscheiden. Denn die starken Dipolbildner sollten ja auch hierin den starken Elektrolyten gleichen. Die Dissoziation der starken Elektrolyte kann bekanntlich nicht durch das MWG beschrieben werden. Es liegt nahe, den häufig zu beobachtenden schwachen linearen Anstieg des Assoziationsfaktors f mit der Konzentration, genauer des den Wert 1 überschreitenden Betrages des Assoziationsfaktors, also der Größe $f-1$ den starken Dipolbildnern zuzuordnen, zumal ja ein solcher linearer Anstieg nur möglich sein soll, wenn das MWG nicht gilt. Die Ansicht, daß die lineare Abhängigkeit der Assoziation von der Konzentration von nichtstöchiometrischer Assoziation herrührt[2]), dürfte jedoch nicht ganz zutreffend sein. Denn es ist ja bei den schwachen Elektrolyten die lineare Konzentrationsabhängigkeit der Größe $1-f_0$, das sicherste Kennzeichen für einen solchen schwachen Elektrolyten, und bei diesen läßt sich dieser lineare Anstieg aus dem MWG herleiten! Außerdem läßt sich zeigen, daß auch bei schwachen Dipolbildnern bei nur geringer Bildung von Doppelmolekülen die Größe $f-1$ linear mit der Konzentration ansteigen muß. Ersetzt man in Gleichung (3) f durch den Assoziationsgrad α mit Hilfe der Beziehung

$$f = \frac{2}{2-\alpha}; \quad \alpha = \frac{2(f-1)}{f},$$

so erhält man die Gleichung

$$K = \frac{\alpha}{n_0(1-\alpha)^2}.$$

Für kleine α-Werte geht diese über in

$$K = \frac{\alpha}{n_0}.$$

---

[1]) KREMANN und WLK, Mh. Chem. **40** (1919) 205. [2]) Diese Ansicht wird vor allem von MEISENHEIMER und DORNER in der Untersuchung in Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 130 formuliert.

Ersetzt man jetzt wieder α durch f, so erhält man[1])

$$K = \frac{2(\bar{f}-1)}{\bar{f}\, n_0} \quad \text{oder} \quad K \approx \frac{2(\bar{f}-1)}{n_0}$$

und damit die oft zu beobachtende lineare Beziehung zwischen $f-1$ und n_0 bei schwach assoziierenden Substanzen. Die Gültigkeit des MWG schließt also keineswegs einen linearen Anstieg der Assoziation mit der Konzentration aus. Die Frage nach der Assoziation der starken Dipolbildner bedarf also noch der Klärung. Diese kann voraussichtlich durch vergleichende Messungen in Lösungsmitteln mit unterschiedlicher entassoziierender Wirkung gebracht werden[2]).

Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit; Herrn Dr. K. Hennesthal danke ich für seine Mitarbeit bei Messungen und Berechnungen.

---

[1]) Da f nur wenig größer als 1 sein soll, kann es in Produkten gleich 1 gesetzt werden, aber natürlich nicht in der Differenz $f-1$. [2]) Z. B. in Dioxan scheinen sich die meisten Dipolbildner wie starke Dipolbildner zu verhalten.

Das Verhalten des Eisen(III)hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode.

II. Mitteilung. Über den Einfluß geringer Mengen Kieselsäure.

Von

Hans Götte.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 12. 39.)

Bei einer mit der Emaniermethode durchgeführten Untersuchung einer Strukturveränderung des Eisen(III)hydroxyds ergab sich, daß dieser Effekt nicht von der Fällungsgeschwindigkeit des Eisenhydroxyds abhängt, sondern, daß vielmehr im Fällungsammoniak vorhandene Kieselsäure, vom Eisenhydroxyd adsorbiert, Anlaß zu diesem eigenartigen Verhalten gibt. Nicht nur mitgefällte, sondern auch dem bereits ausgeschiedenen Gel nachträglich angebotene Kieselsäure zeigt die gleiche Wirkung. Die Wirkung des Siliciumdioxyds besteht erstens in einer Heraufsetzung der Verglimmtemperatur, und zweitens hält es nach erfolgter Rekristallisation beim Verglimmen die weitere Teilchenvergrößerung auf. Erst bei Temperaturen von 850° bis 900° wird diese Wirkung aufgehoben. Gleichzeitig scheint die Kieselsäure, auf die das Eisenoxyd als Mineralisator zu wirken scheint, sich zu verändern. Beide Effekte verursachen den Emaniervermögensabfall. Der Kurvenverlauf des kieselsäurehaltigen Eisenoxyds ergibt sich damit zum Teil als Überlagerung einer reinen Eisenoxyd- und einer Siliciumdioxydkurve.

Die nachträgliche Erzeugung der Unstetigkeit in siliciumdioxydfreien Präparaten mit Hilfe von Wasserdampf bei höheren Temperaturen findet ihre Erklärung möglicherweise in der von Zimens und Flügge angegebenen nachträglichen plötzlichen Ausheilung einer vorhandenen Fehlordnung. Die Ursache dieser Unstetigkeit ist, obgleich sie das gleiche Kurvenbild gibt, wie die mit Kieselsäure verunreinigten Präparate, etwas grundsätzlich anderes.

Einleitung.

In einer früheren Mitteilung[1]), in der das Verhalten des Eisen(III)oxyds und des Thoriumoxyds beim Erhitzen untersucht wurde, wird über eine schon vorher von Hahn und Senftner[2]) beobachtete eigenartige Unstetigkeit in der Emanationsabgabe von Eisen(III)-oxyden bei 850° berichtet. Bei erfolgender Rekristallisation, die bei Temperaturen um 400° einsetzt, sinkt das Emaniervermögen stark

[1]) H. Götte, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 207. [2]) O. Hahn und V. Senftner, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191.

ab. Ab 750° setzt dann ein plötzlicher Anstieg der Emanationsabgabe bis 850° ein, dem ein starker Abfall bis etwa 950° folgt. Danach steigt das Emaniervermögen wieder an. In der zu Beginn erwähnten Veröffentlichung wurde gezeigt, daß auch Eisenhydroxyde hergestellt werden können, die diesen als Auflockerung bezeichneten Effekt nicht aufweisen, die vielmehr nach dem Verglimmen ihr Emaniervermögen bis 950° nicht ändern und erst von dieser Temperatur an ein wieder wachsendes Emaniervermögen zeigen. Bei Durchführung der damals

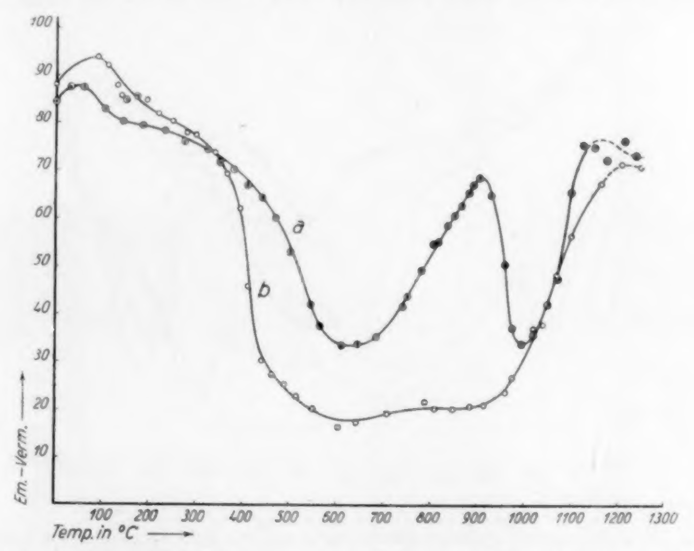


Abb. 1. Eisenhydroxydkurve mit und ohne die Unstetigkeit um 900°.

angestellten Versuche hatten sich bei geringer Fällungsgeschwindigkeit, d. h. wenn die Fällung des Hydroxyds so vorgenommen wurde, daß eine Ammoniaklösung langsam in eine Eisensalzlösung getropft wurde, Eisenhydroxyde darstellen lassen, die keine Unstetigkeit aufwiesen, während bei schneller Ausscheidung, Hydroxyde der anderen Art zu entstehen schienen (Abb. 1).

Welches die eigentlichen Gründe für dieses eigenartige Verhalten sein konnten, war nicht ersichtlich, da sich diese Auflockerung bei 850° auch nachträglich an solchen Hydroxyden, die sie von vornherein nicht zeigten, hervorrufen ließ. Aus diesem Grunde sollten genaue röntgenographische Untersuchungen einen Einblick in die Verhältnisse geben.

Versuche.

Bei der Herstellung neuer Präparate für diese Untersuchungen, die genau nach den früher angegebenen Vorschriften[1]) hergestellt werden sollten, zeigten sich nun Schwierigkeiten in der Bereitung von Präparaten ohne Auflockerung. Auch bei sorgfältigst durchgeführten langsamen Eisenhydroxydfällungen war stets eine Auflockerung festzustellen. Eine Untersuchung des zur Fällung verwendeten 0·1 norm. Ammoniak, das in einer gewöhnlichen Glasflasche gestanden hatte,

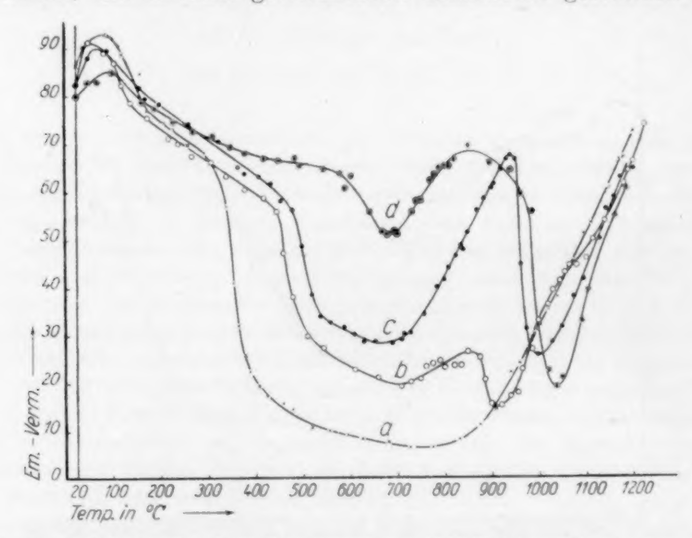


Abb. 2. Einfluß steigender Kieselsäuremengen auf die Erhitzungskurven von Eisenoxyd. a) Reines Eisenoxyd, b) Eisenoxyd mit Kieselsäure im Molverhältnis 100 : 0·6, c) im Verhältnis 100 : $3^1/_3$, d) im Verhältnis 100 : 10.

ergab einen Kieselsäuregehalt von etwa 70 mg im Liter. Eine Wiederholung der Fällung unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit kieselsäurefreier, aus gasförmigem Ammoniak und destilliertem Wasser hergestellter Ammoniaklösung ergab ein Hydroxyd, das eine völlig stetige EV-Erhitzungskurve zeigte. Es stellte sich bald heraus, daß unabhängig von der Fällungsgeschwindigkeit immer dann Oxyde ohne Auflockerung entstanden, wenn das verwendete Ammoniak kieselsäurefrei war. Darauf wurde mit 0·1 norm. Ammoniak, dem Kaliumsilicat zugesetzt war, gefällt. Eine so hergestellte Präparatenreihe zeigte mit steigendem Kieselsäuregehalt unabhängig von der Fällungs-

[1]) H. Götte, loc. cit.

geschwindigkeit, eine Verstärkung der Unstetigkeit im Kurvenverlauf (Abb. 2, Kurve a bis d.)

Gleicher Kieselsäuregehalt ergab fast kongruente Kurven. Es erwies sich sogar als gleichgültig, ob die Kaliumsilicatlösung der Eisensalzlösung oder dem Ammoniak zugesetzt wurde. Es hat also den Anschein, als ob die vom Ammoniak aus dem Glas herausgelöste Kieselsäure die Ursache für die Auflockerung ist. Gerade verdünntes Ammoniak ist ja in der Lage, aus dem Glas größere Mengen von

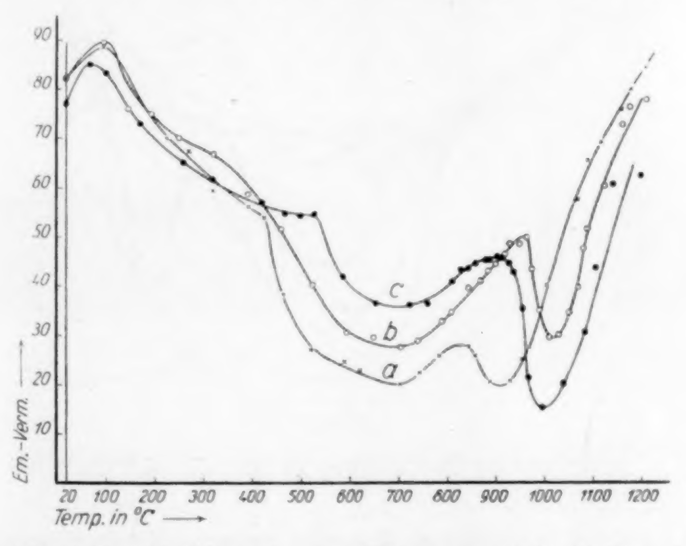


Abb. 3. Eisenhydroxyderhitzungskurven. Fällungsammoniak mit Glaspulver geschüttelt. a) 24 Stunden, b) 60 Stunden, c) 14 Tage.

Kieselsäure herauszulösen, die von Eisenhydroxyd adsorbiert, sogar dessen quantitative Bestimmung erschwert[1]). Um noch einmal zu erhärten, daß die aus dem Glas mit der Zeit gelöste Kieselsäure die Auflockerung bedingte, wurde frisch hergestelltes 0·1 norm. Ammoniak mit 5 g Glaspulver verschieden lange geschüttelt und dann zur Fällung verwendet. Das Ergebnis zeigt Abb. 3, Kurve a bis c. Da aus dem Glas auch noch andere Bestandteile herausgelöst sein konnten, wurden Fällungen mit frisch hergestellter und daher kieselsäurefreier Natron- und Kalilauge vorgenommen, die aber Hydroxyde ohne Auflockerung

[1]) H. und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig: S. Hirzel 1930. S. 29 und 59.

lieferten, genau wie eine Fällung mit kieselsäurefreiem Ammoncarbonat. Es erwies sich weiterhin nicht als nötig, daß die Kieselsäure mit dem Eisenhydroxyd gemeinsam ausgefällt wurde. Einem reinen Eisen-Gel wurde nach der Ausscheidung unter den verschiedensten Bedingungen, z. B. vor und nach dem Waschen, in der Kälte und in der Wärme eine sehr verdünnte Kaliumsilicatlösung angeboten und das Gel dann wie sonst behandelt. Auch hier zeigte sich die

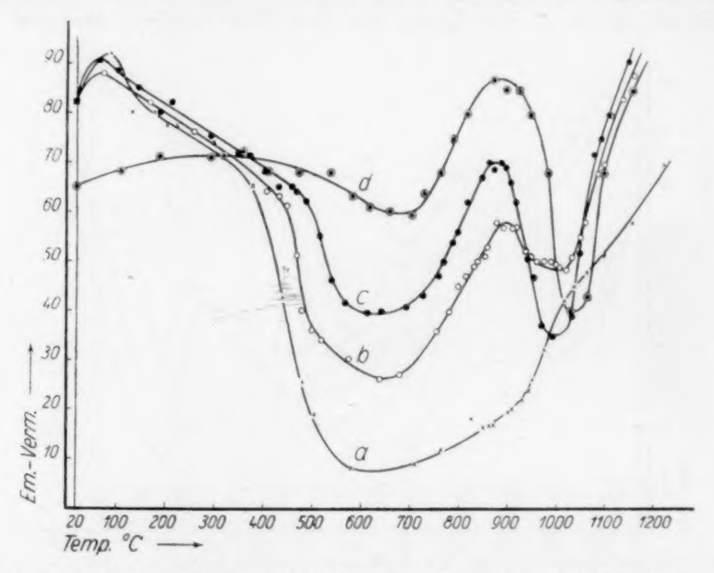


Abb. 4. a) Reines Eisenhydroxyd, b) dasselbe Präparat unter der Fällungsflüssigkeit mit Kaliumsilicat versetzt und dann gewaschen, c) erst nach dem Waschen des öfteren mit kaliumsilicathaltigem Wasser aufgerührt, d) nach dem Waschen unter kaliumsilicathaltigem Wasser auf dem Wasserbade gealtert.

Auflockerung, während ein nicht mit Kieselsäureionen in Berührung gekommener Teil des Gels eine flache Emaniervermögenskurve zwischen 700° und 950° aufwies (Abb. 4, Kurve a bis d).

Wird ein kieselsäurefrei gefälltes Eisenhydroxyd in ausgekochten Jenaer Bechergläsern unter Wasser auf dem Wasserbad gealtert, so wird das Anfangsemaniervermögen infolge der durch das Altern bedingten Kristallisation stark herabgesetzt. Ein Auflockerungseffekt ist hier nicht zu bemerken; im Gegensatz zu dem in der vorigen Mitteilung Gesagten, wo eine Vorsichtsmaßregel wie das vorherige Auskochen der Geräte nicht angewendet worden war (Abb. 5, Kurve a).

Die damals beschriebenen, durch Altern unter heißem Wasser hervorgerufenen Auflockerungen, sind sicher auf aus dem Glase während der Alterung herausgelöste Kieselsäure zurückzuführen. Ebenso erklären sich geringe Unstetigkeiten im Kurvenverlauf um 900°, die manchmal bei Eisenoxyden auftreten, die ihren Herstellungsbedingungen nach keine Auflockerung zeigen sollten. Es ist in diesen Fällen aus dem Waschwasser Kieselsäure aufgenommen worden. Als Waschwasser wurde nämlich destilliertes Wasser aus großen Glas-

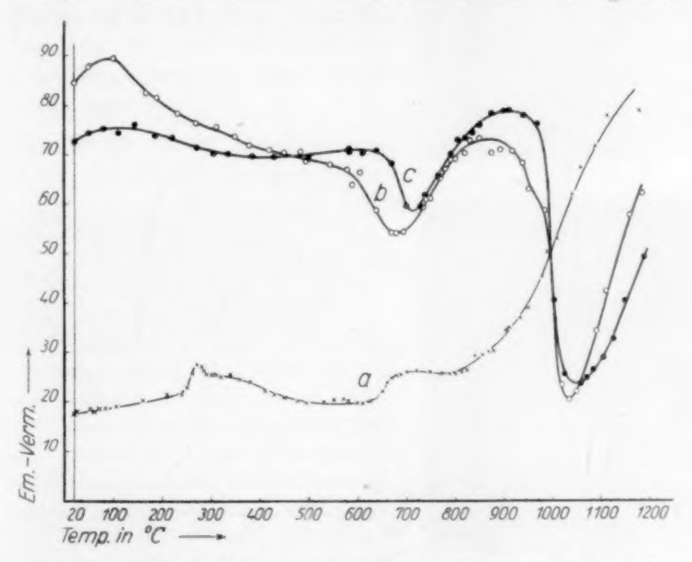


Abb. 5. a) Reines Eisenhydroxyd unter Wasser auf dem Wasserbade gealtert, b) stark kieselsäurehaltiges Eisenhydroxyd (Eisenoxyd: Siliciumdioxyd = 100 : 22), c) dasselbe Präparat auf dem Wasserbade gealtert.

ballons genommen, die je nach ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger Kieselsäure abgeben können. Zum Schluß sei erwähnt, daß selbst getrocknete Gele in der Lage sind, aus einer $^1/_{1000}$ norm. Kaliumsilicatlösung noch Kieselsäure zu adsorbieren und die dann den Effekt stark zeigen. Mit gewöhnlichem destilliertem Wasser geschüttelt, zeigen diese Gele nur eine ganz geringe Veränderung des Kurvenverlaufes.

Vergleicht man die Kurven der Abb. 2 miteinander, so sieht man, daß mit steigender Kieselsäurekonzentration das Emaniervermögen nach dem Verglimmen höher liegt. Außerdem verschiebt sich mit höherem Kieselsäuregehalt die Verglimmtemperatur nach oben. Das

weniger tiefe Absinken des Emaniervermögens nach dem Verglimmen läßt darauf schließen, daß mit wachsender Kieselsäuremenge, sobald überhaupt Kristallbildung auftritt, sehr kleine Eisenoxydkristallite von Siliciumdioxyd umgeben, entstehen. Die Verschiebung der Verglimmtemperatur nach oben zeigt, daß die Kieselsäure der Rekristallisation des Eisenhydroxyds, wie bekannt[1]), einen Widerstand entgegensetzt, eine Tatsache, die sich auch beim Altern derartiger, stark kieselsäurehaltiger Präparate unter heißem Wasser zeigt, wodurch das Kurvenbild so gut wie gar nicht verändert wird (Abb. 5, Kurve b und c).

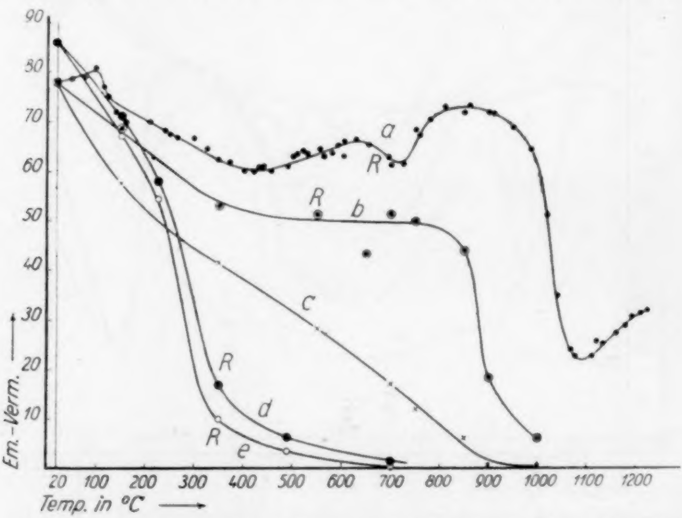


Abb. 6. a) Stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd fortlaufend erhitzt, b) sich bei isothermer Erhitzung einstellende Emaniervermögenswerte, c) nach isothermer Erhitzung gemessene Zimmertemperaturwerte des Emaniervermögens, d) und e) entsprechende Kurven bei einem reinen Eisenoxyd. Bei den mit *R* gekennzeichneten Temperaturen waren die ersten Röntgeninterferenzen festzustellen.

Zur Ergänzung der durch die fortlaufend erhitzten Präparate gewonnenen Ergebnisse wurden ein reines und ein stark kieselsäurehaltiges Präparat jeweils auf verschiedene Temperaturen bis zur Emaniervermögenskonstanz erhitzt, damit sich der für diese Temperatur charakteristische Ordnungszustand einstellen konnte[2]). Darauf wurden dann sowohl das sich bei dieser Temperatur einstellende Emaniervermögen als auch das nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur

[1]) R. Fricke, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 128. [2]) S. Flügge und K. E. Zimens, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 179 bis 220.

bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte sind in Abb. 6, Kurve b bis e verwertet. Man sieht, daß bei dem reinen Eisenoxyd die Kristallisation schon bei 350° weitgehend vorgeschritten ist und sich mit steigender Temperatur an den Emaniervermögenswerten bei Zimmertemperatur nur noch wenig ändert. Das siliciumdioxydhaltige Eisenoxyd hingegen rekristallisiert sehr schwer; das Zimmertemperatur-Emaniervermögen verringert sich langsam und hat erst bei 800° den gleichen Wert erreicht, den das reine Oxyd schon bei 360° zeigt.



Die durch diese Versuche gefundenen Resultate ließen allein



Abb. 7. Aufnahme 1 reines Eisenoxyd schnell auf 225° erhitzt. Aufnahme 2 reines Eisenoxyd schnell auf 350° erhitzt. Aufnahme 3 reines Eisenoxyd schnell auf 700° erhitzt. Aufnahme 4 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd schnell auf 550° erhitzt. Aufnahme 5 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd schnell auf 650° erhitzt. Aufnahme 6 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd schnell auf 950° erhitzt. Aufnahme 7 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd schnell auf 1000° erhitzt. Aufnahme 8 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd bis zur Emaniervermögenskonstanz auf 490° erhitzt. Aufnahme 9 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd bis zur Emaniervermögenskonstanz auf 550° erhitzt.

noch keine Aussagen darüber zu, in welcher Weise das Siliciumdioxyd die Rekristallisation des Eisenoxyds beeinflußt, d. h. ob es nur das Verglimmen verzögert oder ob es noch zusätzlich, nach eingetretener Rekristallisation, eine weitere Teilchenvergrößerung verhindert. Aus diesem Grunde wurden beide Präparate röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse, die nur qualitativ ausgewertet wurden, stimmen, wie Abb. 7 zeigt, gut mit dem vorher Gesagten überein. Das reine Eisen-

oxyd gibt schon nach kurzem Erhitzen auf 350° scharfe Interferenzen, die in gleicher Schärfe bei dem kieselsäurehaltigen erst bei 650° auftreten. Nach dem Erhitzen bis zur EV-Konstanz ließen sich die ersten deutlichen Linien bei dem durch Siliciumdioxyd verunreinigten Eisenoxyd erst bei 550° feststellen. Die Temperaturen, bei denen zum ersten Male Röntgeninterferenzen auftreten, sind in Abb. 6 mit *R* gekennzeichnet. Aus diesen Ergebnissen läßt sich erkennen, wie die Kieselsäure den Vorgang der Rekristallisation beim Eisenoxyd beeinflußt. Einmal wirkt sie in größeren Konzentrationen verzögernd auf ihr Einsetzen, zum anderen verhindert sie, wie die hohen Emanierwerte bei höheren Temperaturen zeigen, ein Zusammenwachsen der gebildeten Kristallite. Der starke Abfall des Emaniervermögens sowohl bei fortlaufend als auch bei bis zur EV-Konstanz erhitztem kieselsäurehaltigem Präparat macht sich in den Röntgenbildern nicht bemerkbar (siehe Abb. 7, Bild 6 und 7). Jedenfalls ist eine plötzliche Verschärfung oder Veränderung in den Linien nicht zu beobachten. Soweit es die qualitative Betrachtung zu zeigen scheint, tritt vielmehr eine kontinuierliche Verringerung der Linienbreite zwischen 600° und 1000° auf, die wohl ihren Grund in der Gitterausheilung der Eisenoxydkristallite hat. Der plötzliche Abfall des Emaniervermögens, der bei siliciumdioxydhaltigen Eisenoxyden bei Temperaturen um 900° auftritt, beruht zum Teil darauf, daß die der Vereinigung der Eisenoxydkristallite zu größeren Einheiten, als den durch die Röntgenbilder erfaßbaren, entgegenstehende Wirkung der Kieselsäure überwunden wird. Gleichzeitig tritt bei diesem Vorgang eine Veränderung in den Eigenschaften der Kieselsäure auf, die ebenfalls eine Verringerung des Emaniervermögens zur Folge hat (vgl. später). Diese Teilchenvergrößerung ist, wie man bei den Präparaten mit hohen Gehalten an Kieselsäure erkennen kann, nicht etwa ein verspätet einsetzendes Verglimmen, denn dieses tritt in der Kurve bei 650° noch deutlich, wenn auch schwach in Erscheinung. Außerdem treten bei dieser Temperatur, genau wie bei dem reinen Eisenoxyd nach dem Verglimmen bei 350°, die ersten Röntgeninterferenzen schärferer Art auf. Es erscheint unwahrscheinlich, daß eine Reaktion zwischen Eisenoxyd und Kieselsäure die Ursache für das Absinken des Emaniervermögens darstellt; denn es zeigt die Erhitzungskurve eines Gemenges von emanierendem Eisenoxyd und Kieselsäurehydrat nicht die geringsten Abweichungen von der Kurve des reinen Eisenoxyds[1]).

[1]) Vgl. auch I. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. S. 212ff.

Die Erklärung für den sogenannten Auflockerungseffekt ergibt sich jetzt aus dem Vergleich des Verhaltens des reinen Eisenoxyds mit dem des stark kieselsäurehaltigen. Das nicht verunreinigte Oxyd rekristallisiert beim Verglimmen um 350° und die mit steigender Temperatur fortschreitende Teilchenvergrößerung macht sich nicht mehr im Verlauf der Kurve bemerkbar, da gleichzeitig durch die höhere Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit steigt. Beide Effekte gleichen sich aus, und die Kurve verläuft annähernd parallel zur Abszisse, bis die bei 960° deutlich in Erscheinung tretende Gitterauflockerung eine Gitterdiffusion möglich macht. Diese hat dann den Anstieg des Emaniervermögens zur Folge. Die auf verschiedene Temperaturen über die Verglimmtemperatur hinaus erhitzten Präparate zeigen alle bei Zimmertemperatur ein sehr kleines Emaniervermögen, weil die durch Diffusion und Rückstoß entweichende Emanationsmenge sehr gering ist. Aber auch das Emaniervermögen bei fortlaufender Erhitzung ist recht niedrig (siehe Abb. 1, Kurve b).

Anders die stark siliciumdioxydhaltigen Präparate. Hier ist das Verglimmen bis zu Temperaturen von 650° hinausgezögert. Das Emaniervermögen verändert sich gegenüber dem Anfangsemaniervermögen beim fortlaufenden Erhitzen bis zu dieser Temperatur und auch darüber hinaus bis zum Absinken um 900° nur wenig. Die Zimmertemperaturkurve zeigt zwar einen stetigen Abfall, aber die Werte des Emaniervermögens sind, verglichen mit denen des auf gleiche Temperatur erhitzten reinen Eisenoxyds, sehr hoch. Auch hier ist der Grund dafür, daß bei fortlaufendem Erhitzen das Emaniervermögen so hoch ist, darin zu suchen, daß mit steigender Temperatur die Diffusion der Emanation begünstigt wird. Die sich bei der Rekristallisation bildenden Eisenoxydkristallite umgeben sich mit einer Siliciumdioxydschicht, in der die Emanation bei höheren Temperaturen leicht diffundieren kann. Gleichzeitig wirkt diese Schicht als Bremssubstanz im Sinne der von Flügge und Zimens[1]) entwickelten Vorstellungen für die durch Rückstoß entweichenden Emanationsatome, wodurch das Emaniervermögen ebenfalls erhöht wird. Außerdem wird bei dem Rekristallisationsprozeß während des Verglimmens das vorhandene Radiothor an die Kristallgrenzen des Eisenoxyds gedrängt und damit in der Kieselsäure angereichert. Eine bisher unveröffentlichte Erhitzungskurve von Kieselsäurehydrat, die mir

[1]) S. Flügge und K. E. Zimens, loc. cit.

liebenswürdigerweise von Herrn SEELMANN-EGGEBERT zur Verfügung gestellt wurde, zeigt, daß das Emaniervermögen der Kieselsäure bei den in Frage kommenden Temperaturen sehr hoch ist und etwa 50 bis 60% beträgt (Abb. 8).

So erklärt sich die Tatsache, daß trotz Rekristallisation des Eisenoxyds die Emaniervermögenswerte so beträchtlich sein können, damit, daß sich die Eigenschaften des Siliciumdioxyds, soweit sie das Emaniervermögen betreffen, denen des Eisenoxyds überlagern. Bei Temperaturen, bei denen das Absinken des Emaniervermögens erfolgt,

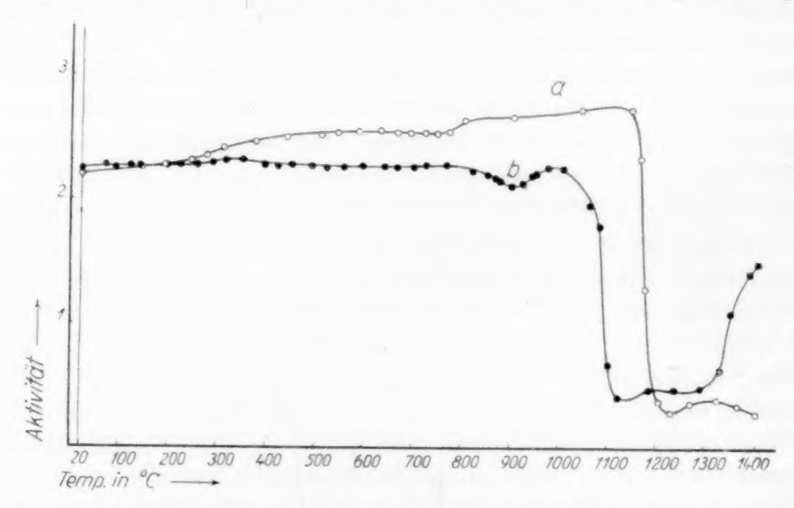


Abb. 8. a) Aktivitätskurve (Anfangsemaniervermögen etwa 50%) von reinem Siliciumdioxyd, b) Siliciumdioxyd mit wenig Eisenoxyd (Eisendioxyd : Siliciumdioxyd = 8 : 100).

muß nun eine Veränderung in den Eigenschaften der Kieselsäure vor sich gehen, die diesen EV-Abfall zur Folge hat. Die Kieselsäure muß entweder ihre diffusionserleichternde Wirkung verlieren oder aus den Zwischenräumen zwischen den Eisenoxydkristalliten verdrängt werden. Vielleicht finden beide Vorgänge statt. Es scheint daher denkbar, daß das Absinken des Emaniervermögens einem Rekristallisationsprozeß des Siliciumdioxyds zuzuschreiben ist, wobei das Eisenoxyd die Rolle eines Mineralisators spielt. Reine Kieselsäure zeigt, fortlaufend erhitzt, auch noch um 900° ein Emaniervermögen von etwa 50%, ohne daß sich wesentliche Unstetigkeiten zeigen. Erst sehr viel später, bei 1150°, fällt die Erhitzungskurve des Silicium-

dioxyds plötzlich sehr stark ab. Dieser Abfall tritt 100° früher ein, wenn die Kieselsäure zusammen mit einer geringen Menge Eisenhydroxyd ausgefällt wurde (Abb. 8, Kurve b). Bei höheren Eisenoxydgehalten wird dieser Abfall offensichtlich zu immer niedrigeren Temperaturen verschoben (vgl. Abb. 5 und Abb. 2).

Die Kieselsäurepräparate wurden durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in Wasser und Abstumpfen der entstehenden Salzsäure mit Ammoniak gewonnen.

Nach Betrachtung der beiden Extremfälle beim Eisenoxyd (Abb. 2, Kurve a und b) und der des reinen Siliciumdioxyds läßt sich nun der früher als Auflockerung bezeichnete Effekt verstehen. Es handelt sich hier um Präparate, deren Kieselsäuregehalt von solcher Größe ist, daß auf 100 Moleküle Eisenoxyd 2 bis 4 Moleküle Siliciumdioxyd kommen. Hier hält nach erfolgtem Verglimmen die Kieselsäure das Teilchenwachstum von einer gewissen Größe an auf und erleichtert weiterhin die Diffusion der entstehenden Emanation. Dadurch bleibt das Emaniervermögen gegenüber reinem Eisenoxyd etwas erhöht. Von den Temperaturen an, wo ein weiteres Zusammensintern in seiner Wirkung auf das Emaniervermögen von der mit der Temperatur ansteigenden Diffusionswirkung übertroffen wird, steigt das Emaniervermögen an. Bei dem um 850° einsetzenden Absinken des Emaniervermögens scheint die Wachstumshemmung beim Eisenoxyd wieder aufgehoben zu sein. Gleichzeitig verliert bei diesen Temperaturen anscheinend die Kieselsäure die Eigenschaft, die Diffusion zu begünstigen, indem sie selbst kristallin wird. Ein geringer Kieselsäuregehalt täuscht also eine Auflockerung im Eisen(III)oxyd vor, weil die anfängliche Rekristallisation bei 450° zwar teilweise vonstatten geht und das Emaniervermögen absinken läßt; dann aber übertreffen die Emaniervermögenswerte der Kieselsäure die des Eisenoxyds und aus der aus beiden resultierenden Kurve folgt das hohe Emaniervermögen bei der „Auflockerung“. An dieser Stelle sei noch hinzugefügt, daß auch andere Fremdsubstanzen ähnliche Effekte hervorrufen, die aber nicht genauer verfolgt wurden. So zeigen durch Titanhydroxyd oder Phosphorsäure verunreinigte Eisenoxyde ebenfalls Unstetigkeiten in ihrem EV-Kurvenverlauf.

Nachträgliche Erzeugung einer Unstetigkeit an reinen Eisenoxyden.

Wenn die Ursache für den oben beschriebenen Effekt bei Eisenoxyden in der ersten Mitteilung nicht in Richtung einer Verun-

reinigung gesucht wurde, dann hatte dies seinen Hauptgrund in der Tatsache, daß es gelang, Oxyden, die keinerlei Unstetigkeiten in ihren Erhitzungskurven aufwiesen, diese nachträglich zu induzieren, indem man sie im feuchten Gasstrom vorerhitzte. Diese Versuche wurden nochmals auf das sorgfältigste wiederholt und ließen sich immer reproduzieren. Ein 72 Stunden im feuchten Gasstrom auf 450° erhitztes Eisenoxyd zeigte nach dieser Vorbehandlung eine deutliche Unstetigkeit. Die Extreme lagen hier bei verschiedenen Präparaten nicht immer bei gleichen Temperaturen. Auch die Höhe der Maxima schwankte stark. Das Kurvenbild glich aber völlig dem eines durch Kieselsäure verunreinigten Oxyds[1]). Längere Zeit unter Wasser aufbewahrte Eisengele verändern sich ebenfalls in der angegebenen Weise. Schon damals wurde mitgeteilt, daß bei Thoriumhydroxyd unter gleichen Bedingungen — Erhitzen in feuchter Atmosphäre — ein ähnlicher Effekt zu erzielen war. Gleichzeitig ließen sich nach Erhitzen auf 375° in feuchtem Gasstrom Röntgeninterferenzen feststellen, die beim Erhitzen im Trocknen ausblieben. Die Gegenwart von Wasserdampf begünstigt also das Auftreten von Kristallkeimen und damit das Kristallwachstum. Beim Erhitzen in feuchter Atmosphäre setzt also eine Kristallisation ausgehend von vielen Kristallkeimen ein, und damit entsteht ein Gefüge aus kleinsten Kristalliten, die bei der herrschenden Temperatur nicht weiter zu verwachsen scheinen, so daß eine weitere Teilchenvergrößerung nicht mehr eintritt. Dieser Zustand bleibt beim Abkühlen erhalten und erst beim Erhitzen über die Vorbehandlungstemperatur hinaus fließen diese Kristallite zu größeren Einheiten zusammen, wobei das Emaniervermögen sinkt.

Es ist denkbar, daß ähnliche Verhältnisse auch beim Eisenoxyd vorliegen. Allerdings liegen die Dinge hier insofern etwas anders, als in jedem Fall, also gleichgültig ob feucht oder trocken vorerhitzt, eine röntgenkristalline Substanz vorliegt. Vielleicht ist hier die Erklärung auch im Auftauen einer Fehlordnung anzunehmen, wie sie Flügge und Zimens[2]) dargelegt haben. Es handelt sich bei dem eben noch einmal beschriebenen Effekt um etwas in seinen Ursachen grundsätzlich anderes, als bei dem durch die Verunreinigung mit Kieselsäure bedingten.

---

[1]) H. Götte, loc. cit. [2]) S. Flügge und K. E. Zimens, loc. cit.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 110: Stickstoffkörper XVII (Thioacetamid und Thioharnstoff).

Von

K. W. F. Kohlrausch und **J. Wagner.**

(201. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 39.)

Es werden die Raman-Spektren von kristallisiertem Thioacetamid und Thioharnstoff sowie von sechs Methylderivaten des letzteren mitgeteilt. Aus dem Fehlen von SH-Frequenzen in den Thioamiden wird das Nichtvorliegen der Isoformen vom Typus $R \cdot C(:NH) \cdot SH$ gefolgert. Eine kräftige $C:N$-Frequenz wird nur im $NNN'S$-Tetramethylisothioharnstoff mit fixierter $C:N$-Bindung gefunden. Durch vergleichende Betrachtungen und Modellrechnungen wird es wahrscheinlich gemacht, daß kristallisches Thioacetamid Amidstruktur hat, während kristallisierter Thioharnstoff in der ausgeglichenen Zwitterionenform vorliegen dürfte.

Für Thioacetamid und Thioharnstoff stehen, wenn man von älteren Formulierungen mit fünfwertigem Stickstoff absieht, die folgenden Strukturen zur Diskussion:

	I Amidform		II mesomer mit Zwitterion		III tautomer mit Isoform
Thioacetamid:	$H_3C \backslash / H_2N > C=S$	$\longleftrightarrow$	$H_3C \backslash / \overset{(+)}{H_2N} > C-\overset{(-)}{S}$	$\rightleftarrows$	$H_3C \backslash / HN > C-SH$
Thioharnstoff:	$H_2N \backslash / H_2N > C=S$	$\longleftrightarrow$	$H_2N \backslash / \overset{(+)}{H_2N} > C-\overset{(-)}{S}$	$\rightleftarrows$	$H_2N \backslash / HN > C-SH$

Es handelt sich also um ein ganz ähnliches Problem wie bei den Säureamiden [vgl. Mitteilung 104[1]) und 105[2])], nur daß hier die große Rolle, die dort die Assoziation spielt, vermutlich in Wegfall kommt. Für den Spektroskopiker bietet die Untersuchung der Thiokörper überdies den Vorteil, daß bei ihnen die Isoform leicht erkennbar sein muß; denn zum Unterschied gegen die OH-Bindung im Imidohydrin liefert die SH-Bindung eine kräftige Raman-Linie, die

---

[1]) A. W. Reitz und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 339.
[2]) K. W. F. Kohlrausch und R. Seka, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 355.

so wie in den strukturverwandten Thiosäuren $R{\cdot}CO{\cdot}SH$ [z. B.: $\Delta\nu = 2568$ (5b) für $R = CH_3$ oder $\Delta\nu = 2569$ (6b) für $R = C_2H_5$, vgl. Mitteilung 37[1])] bei 2570 cm^{-1} zu erwarten ist.

An bisherigen Untersuchungen über das Raman-Spektrum der Thioamide liegen unseres Wissens nur die Beobachtungen von Edsall[2]) vor; sie beziehen sich aber auf wässerige Lösungen, die sich als sehr lichtempfindlich erwiesen. Die Ergebnisse sind daher unvollständig, und auch in einigen Belangen verschieden von den hier im Anhang mitgeteilten. Edsall fand:

Thioacetamid:			722(4)	1044(1)	1431(1/2 b)	1492(1/2 b)	2921 (1 b).
Thioharnstoff:	418(0)	487(1)	732(6)	1099(4 b)	1406(1 sb)	1628(1/2 sb).	

Wir haben die Raman-Spektren aufgenommen von Thioacetamid, Thioharnstoff, N-Methyl-, NN-Dimethyl-, NN'-Dimethyl-, NNN'-Trimethyl-, $NNN'N'$-Tetramethyl-thioharnstoff sowie von $NNN'S$-Tetramethyl-isothioharnstoff; die letztgenannte Substanz ist flüssig, bei allen anderen wurde am Kristallpulver spektroskopiert unter Verwendung der beiden im hiesigen Institut in Betrieb befindlichen Festkörperapparaturen. Thioharnstoff war ein Kahlbaumsches Präparat, alle anderen stammen von der Firma Heyl (vormals Fraenkel-Landau) mit Ausnahme des asymmetrisch dimethylierten Thioharnstoffes, der von Herrn Dr. L. Kahovec dargestellt wurde; wir sind ihm hierfür sowie für die Reinigung der käuflichen Präparate zu Dank verpflichtet. Im Anhang sind die Versuchsergebnisse zahlenmäßig zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

Einen vergleichenden Überblick über die Raman-Spektren der hier bearbeiteten Thioamide gestattet Abb. 1. Man entnimmt ihr die folgenden Feststellungen.

Erstens: In keinem der Spektren Nr. 1 bis 6 konnte auch nur eine Spur einer SH-Frequenz $\Delta\nu = 2570$ nachgewiesen werden. Daraus folgt, daß in den zugehörigen Molekülen die Isoform III, wenn überhaupt, nur in einem die spektrale Empfindlichkeit unterschreitenden Prozentsatz vorhanden sein kann. Wir schätzen, daß 2% Isoform sich noch bemerkbar machen würden.

[1]) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176. [2]) J. T. Edsall, J. physic. Chem. **41** (1937) 133.

Zweitens: Bezieht man sich auf die primären bzw. sekundären aliphatischen Amine als Normalfälle, dann sind die Normalwerte der NH-Valenzfrequenzen:

für die Gruppe NH_2 in $R \cdot NH_2$ $\Delta\nu = 3316$ (4) und 3372 (2)
für die Gruppe NH in $R \cdot NH \cdot R'$ $\Delta\nu = 3333$.

Somit sind mindestens in den Molekülen Nr. 1, 4 und 6, die jeweils nur eine NH_2- oder NH-Gruppe aufweisen (keine Störung durch Koppelung mit anderen NH-Gruppen), die zugehörigen Frequenzen 3085 (4b) und 3278 (3b) in Nr. 1, bzw. 3165 (1) und 3365 (2) in Nr. 4, bzw. 3268 (8) in Nr. 6 als abnormal zu bezeichnen. Da aber von

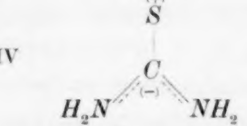
Abb. 1. Die RAMAN-Spektren von Thioacetamid Nr. 1, Thioharnstoff Nr. 2 und methylierten Thioharnstoffen Nr. 3 bis 8; Nr. 1 bis 7 Kristallpulver, Nr. 8 Flüssigkeit.

anderer Seite[1]) gezeigt wurde, daß die NH-Frequenzen in ein und demselben Ammoniumsalz je nach Temperatur und Kristallform sehr verschiedene Werte annehmen können, ist es fraglich, ob man aus den hier nur an Kristallpulvern beobachteten Abweichungen, den üblichen Schluß auf Ionisierung der Aminogruppen ziehen darf.

Drittens: Im Molekül Nr. 8 ist die $C:N$-Bindung fixiert; nur dieses Spektrum weist eine kräftige $C:N$-Frequenz $\Delta\nu = 1612$ (7b) auf. In allen anderen Spektren konnten entweder gar keine (Nr. 5, 6 und wahrscheinlich auch Nr. 1) oder nur sehr schwache Linien um 1620 beobachtet werden.

[1]) H. VOLKRINGER, M. und R. FREYMANN, C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1005.

Aus diesen drei Feststellungen folgern wir also, daß im Molekül Nr. 1 und 2 weder die Isoform, noch eine Form mit normaler $N:C$-Bindung vorliegt. Somit müßte im Thioacetamid die Mesomerie zugunsten der Amidform I verschoben sein. Für den Thioharnstoff (ebenso wie für seine Methylderivate Nr. 3 bis 7) verbleiben noch zwei Möglichkeiten: Entweder die Amidform I oder die symmetrische zwitterionische Form IV, in der ebenfalls beide NH_2-Gruppen gleichberechtigt sind:



Aus der Ähnlichkeit der Spektren der beiden Thiokörper Nr. 1 und 2 in Abb. 1 könnte man geneigt sein zu schließen, daß auch Thioharnstoff in der Amidform vorliegt, zumal eine kräftige Linie bei 1100 auftritt, genau an jener Stelle, an der im Thiophosgen[1]) $Cl_2C:S$ die $C:S$-Frequenz gefunden wurde. Andererseits folgert Edsall (loc. cit.) aus dem „exakt gleichen Typus" der Spektren von Harnstoff und Thioharnstoff auch auf gleichen Bau (Zwitterionen IV)

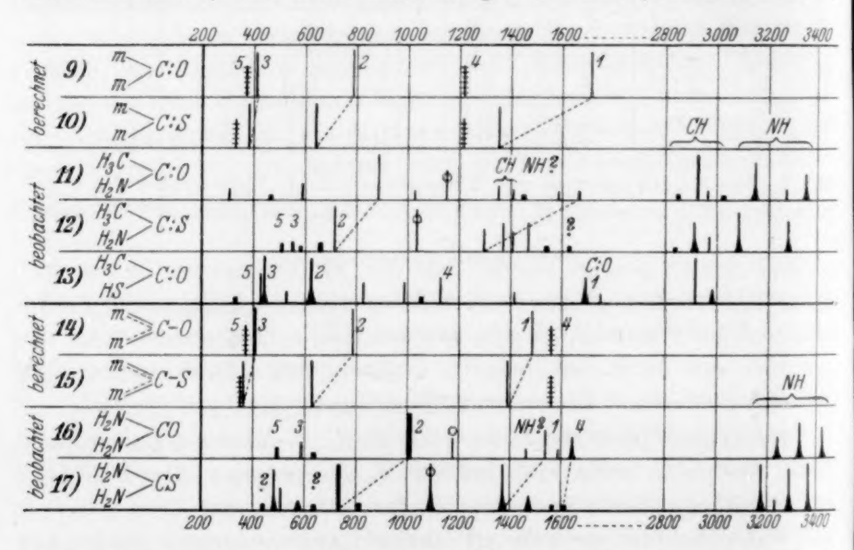


Abb. 2. Modell- und Molekülspektren für die Übergänge Acetamid → Thioacetamid und Harnstoff → Thioharnstoff.

[1]) H. W. Thompson, J. chem. Physics 6 (1938) 748.

der Moleküle. Wie schwierig aber solche Entscheidungen sind, möchten wir an Hand der Abb. 2 zeigen, in der wir auf die einschlägigen Verhältnisse etwas näher eingehen.

Wir gehen von der Annahme aus, daß in Acetamid und Thioacetamid die Amidform, in Harnstoff und Thioharnstoff die ausgeglichene Zwitterionenform realisiert sei. Wir vergleichen die beobachteten spektralen Übergänge von Nr. 11 nach Nr. 12 und von Nr. 16 nach Nr. 17 mit der Erwartung, die wir uns durch Berechnung der Übergänge für passende Modelle verschaffen. Die Rechnung liefert nur die Frequenzen der ebenen Kettenschwingungen; Frequenzgleichungen für ein Valenzkraftsystem in S.R.E. II, S. 68[1]). Als Molekülkonstante wurden unter Gleichsetzung von s_1 und s_2 verwendet:

	m_2	$M(C)$	m_1	2α	$f_2(Cm)$	$f_1(CX)$	d_1	d_2
Modell 9:	15	12	$O=16$	110°	4·45	$C:O=10$	0·384	$0·25\cdot10^5$
„ 10:	15	12	$S=32$	110°	4·45	$C:S=$ 5·65	0·384	$0·25\cdot10^5$
„ 14:	15	12	$O=16$	110°	7·64	$C\cdot O=$ 4·45	0·384	$0·25\cdot10^5$
„ 15:	15	12	$S=32$	110°	7·64	$C\cdot S=$ 3·00	0·384	$0·25\cdot10^5$

Die zu den totalsymmetrischen Schwingungen gehörigen Frequenzen ω_1, ω_2, ω_3 wurden in Abb. 2 mit größerer Intensität, die depolarisiert zu erwartenden Frequenzen ω_4, ω_5 quergestrichelt eingezeichnet. — Wie man sieht, sind trotz der recht verschiedenen Modelle die Unterschiede in den Spektren 9 und 14 einer-, 10 und 15 andererseits ziemlich gering und betreffen im wesentlichen nur die Frequenz ω_4, die in den Modellen 9 und 10 niedriger, in den Modellen 14 und 15 höher liegt als ω_1. Noch geringer aber ist der Unterschied in den Übergängen von 9 nach 10 bzw. von 14 nach 15; und gerade diese Übergänge sind es, die bei solchen Modellrechnungen als das aufschlußreichste anzusehen sind.

Vor dem Vergleich mit den Molekülspektren seien zunächst deren um 1100 gelegenen Linien besprochen, die in Abb. 2 mit ○ gekennzeichnet sind. Wir ordnen sie symmetrischen Deformationsschwingungen der NH_2-Gruppen zu mit folgender Begründung: Erstens wurden in den Carbaminsäureestern $H_2N\cdot CO\cdot OR$ (Mitteilung 103)[2]) und Säureamiden $H_2N\cdot CO\cdot R$ (Mitteilung 104, loc. cit.) Linien um

[1]) Die dort angegebenen Formeln Nr. 12 enthalten zwei Schreibfehler: In Gleichung (a) ist der Faktor des zweiten Gliedes nicht f/m_2, sondern f_2/m_2. In Gleichung (e) ist der letzte Summand in der eckigen Klammer nicht $4\, m_2 \sin^2 \alpha/m_1$, sondern $4\, m_2 \sin^2 \alpha/M$. [2]) J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 333.

1100 gefunden, deren Lagenkonstanz auf Zugehörigkeit zur NH-Gruppe verwies. Zweitens findet sich im Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ im gleichen Gebiet eine kräftige Linie, für die eine andere Erklärung gar nicht möglich ist. Drittens fanden Otvos und Edsall[1]) in wässerigen Lösungen von $CO(NH_2)_2$ und $CO(ND_2)_2$ für die beiden Nachbarlinien:

$CO(NH_2)_2$	1008 (10, polarisiert);	1167 (4, polarisiert)
$CO(ND_2)_2$	890 (5, polarisiert);	997 (6, polarisiert).

Beide Linien gehören somit zur gleichen Rasse; die eine Frequenz ist in $CO(NH_2)_2$ um $r_1 = 1{\cdot}134$, die andere um $r_2 = 1{\cdot}170$ höher als in $CO(ND_2)_2$. Wäre die erste eine reine Ketten-, die zweite eine reine NH-Schwingung, dann müßte (überschlagsweise) $r_1 = 1{\cdot}04$, $r_2 = 1{\cdot}37$, $r_1 r_2 = 1{\cdot}42$ sein. Wegen der Gleichrassigkeit und Frequenznähe (Koppelung) wird aber der Schwingungscharakter verwischt, und das beobachtete Produkt $r_1 r_2 = 1{\cdot}326$ verteilt sich gleichmäßiger auf die Faktoren r_1 und r_2; sein hoher Wert besagt aber, daß eine $\delta(NH)$-Schwingung beteiligt ist.

Denkt man sich diese geringelten Linien sowie die zur Methylgruppe gehörigen Frequenzen 1370 und 1410 aus den Spektren Nr. 11, 12, 16, 17 entfernt, dann kann man an den restlichen Linien recht gut Übergänge herstellen, die den erwarteten der Modellrechnung entsprechen, und kann darin eine Stütze dafür erblicken, daß die Moleküle Nr. 12 und 13 einerseits, Nr. 16 und 17 andererseits von untereinander gleichem Bau sind. Hierin wird man auch dadurch bestärkt, daß das NH-Valenzspektrum in beiden Fällen ganz ähnliche Struktur aufweist. Sicher wird man ferner zugeben, daß der spektrale Typus von Nr. 12 jenem von Nr. 11 weitaus besser entspricht als jenem von Nr. 13, dem es — abgesehen von der nicht eingezeichneten SH-Frequenz 2568 (6b) — ähneln sollte, wenn Thioacetamid die zwitterionische Struktur II hätte.

Allerdings kommt dieser Verträglichkeit des experimentellen Befundes mit der Modellrechnung nur der Charakter eines Wahrscheinlichkeitsbeweises zu. Einerseits ist die Modellrechnung mit Willkür behaftet und verhältnismäßig wenig empfindlich gegen die angenommenen Strukturunterschiede, andererseits ist die getroffene Zuordnung nicht gesichert (fehlende Polarisationsmessungen)[2]) und erfaßt nicht alle beobachteten Frequenzen.

[1]) J. W. Otvos und J. T. Edsall, J. chem. Physics 7 (1939) 632. [2]) Mit den im Text zitierten Polarisationsmessungen von Otvos und Edsall an ge-

Anhang.

Mit F_1 ist jene Festkörperapparatur bezeichnet, die *Hg e*-Erregung und die Aufstrahlungsmethode verwendet; mit F_2 jene, die mit *Hg k*-Erregung und komplementären Filtern arbeitet.

1. Thioacetamid $H_3C \cdot CS \cdot NH_2$ (Heyl, vorm. Fraenkel-Landau). Zweimal mit Aktivkohle umkristallisiert aus absolutem Alkohol. Fp. 114° (Lit. 108°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 394, $t = 102$, *Ugd* s., *Sp* m.; F_2 132 bzw. 133, $t = 55$ bzw. 96; *Ugd* m., *Sp* s.; $n = 33$.

$\Delta\nu = 508$ ($^1/_2$) (*e*); 553 ($^1/_2$) (*e*); 585 (0) (*e*); 660 ($^1/_2$) (*k, e*?); 716 (8) (*k, i, g, f*?, *e*); 1035 (4) (*k, f, e*); 1299 (2) (*k, e*); 1367 (3) (*k, e*); 1402 (2) (*k, e*); 1467 (3) (*k, e*); 1543 (00) (*e*); 1629 (00?) (*e*); 2702 (0) (*k, e*); 2838 (0?) (*e*); 2908 (3b) (*k, e*); 2970 (1) (*k, e*); 3085 (4b) (*k, e*); 3278 (3b) (*k, e*).

2. Thioharnstoff $H_2N \cdot CS \cdot NH_2$ (Kahlbaum). Einmal umkristallisiert aus Alkohol, zweimal aus Wasser mit Aktivkohle. Fp. 175° (Lit. Fp. 172°). Aufnahmen am Kristallpulver F_1 391, $t = 80$; F_2 123 bzw. 124, $t = 24$ bzw. 48; $n = 37$.

$\Delta\nu = 438$ (00?) (*k*); 483 (4b) (*k, e*); 505 (2?) (*k, e*); 577 ($^1/_2$b) (*e*); 635 (0) (*k, e*?); 735 (8) (*k, i, f, e*); 816 (00) (*k, e*); 1094 (6b) (*k, i, f, e*); 1374 (6b) (*k, f, e*); 1474 (1b) (*k, e*); 1570 (00) (*k, e*); 1617 (00) (*k, e*); 3180 (6b) (*k, e*); 3230 ($^1/_2$) (*k, e*); 3294 (4b) (*k, i, e*); 3371 (5b) (*k, i, e*).

3. *N*-Methylthioharnstoff. $H_3C \cdot HN \cdot CS \cdot NH_2$ (Heyl). Zweimal mit Aktivkohle umkristallisiert aus Alkohol. Fp. 123° (Lit. 119°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 415 bzw. 416, $t = 48$; F_2 147 bzw. 151, $t = 45$ bzw. 24; $n = 43$.

$\Delta\nu = 491$ (4) (*k, e*); 590 (00?) (*e*); 773 (6) (*k, g, f, e*); 975 (3) (*k, f, e*); 1136 (2) (*k*); 1153 (5) (*k, i, f, e*); 1259 (1) (*k, e*); 1295 (3) (*k, e*); 1403 (2) (*k, e*); 1451 (2) (*k, e*); 1486 (2) (*k, e*); 1549 (2) (*k, e*); 1626 ($^1/_2$) (*k, e*); 2794 (2) (*k, e*); 2861 (4) (*k, e*); 2924 (7) (*k, e*); 2995 (3) (*k*); 3157 (8) (*k, e*); 3233 (5) (*k, e*); 3280 (4) (*k, i, e*); 3323 (4b) (*k, i*).

4. (symm.) *N, N'*-Dimethylthioharnstoff. $H_3C \cdot HN \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ (Heyl). Einmal aus Äther mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 62° (Lit. 51° bis 52°; 61°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 417 bzw. 421 bzw. 422, $t = 48$ bzw. 94 bzw. 72, Ergebnis dürftig; F_2 152 bzw. 153, $t = 24$ bzw. 58, Ergebnis besser; $n = 25$.

$\Delta\nu = 444$ (1) (*k, e*); 504 (0) (*k*); 725 (3) (*k, i, e*); 1192 (3) (*k, e*); 1259 (4b) (*k, e*); 1367 ($^1/_2$) (*k, e*); 1438 (3) (*k, e*); 1506 (2) (*k, e*); 2814 (1) (*k*); 2856 (1) (*k*); 2925 ± 28 (5 ssb) (*k, i, e*); 2995 (4) (*k*); 3247 (2) (*k*); 3310 (3) (*k, e*).

5. (asymm.) *N, N*-Dimethylthioharnstoff. $(H_3C)_2N \cdot CS \cdot NH_2$; Darstellung: Dimethylammoniumrhodanid (aus wässeriger Rhodanwasserstoffsäure und Dimethylaminlösung) wurde etwa 6 Stunden bei 135° bis 150° erhitzt. Darnach

---

löstem $CO(NH_2)_2$ und $CO(ND_2)_2$, deren angekündigter Diskussion wir nicht vorgreifen wollen, erscheint obige Zuordnung nicht vereinbar: Von den beiden dort an $CO(NH_2)_2$ beobachteten Frequenzen bei 1604 (4b) und 1680 (3b), die anscheinend beide polarisiert sind, wandert eine beim Übergang zu $CO(ND_2)_2$ nach wesentlich tieferen Frequenzen, ist also offenbar der zweiten symmetrischen Deformationsfrequenz zuzuordnen. Wieweit aber die Verhältnisse in Lösung mit jenen im kristallisierten Zustand, wo das Spektrum linienreicher ist, vergleichbar sind, ist noch nicht geklärt.

wurde soviel Wasser zugesetzt, daß in der Kälte alles gelöst bleibt; nach einiger Zeit kristallisiert der asymmetrische Dimethylthioharnstoff aus. Durch Wiederholung der Erhitzung am eingedampften Filtrat konnten noch weitere Mengen erhalten werden. Fp. 163° (Lit. 159°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 429, $t=67$; F_2 156 bzw. 157, $t=54$ bzw. 52; $n=34$.

$\Delta\nu$ = 691 (9) (*k, f, e*); 870 (1/2) (*k, e*); 1045 (2) (*k, e*); 1080 (2) (*k, e*); 1195 (0) (*e*); 1259 (2) (*k, e*); 1345 (5) (*k, e*); 1414 (2) (*k, e*); 1452 (2) (*k, e*); 1522 (0) (*k?, e*); 1614 (1) (*e*); 2803 (1/2) (*k*); 2875 (1) (*k, e*); 2935 (2b) (*k, e*); 3002 (00) (*k*); 3165 (1) (*k, e*); 3272 (0) (*k, e*); 3365 (2) (*k, i, e*).

6. *N, N, N'*-Trimethylthioharnstoff. $(H_3C)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ (Heyl). Einmal aus absolutem Äther mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 86·5° (Lit. 87°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 418, $t=70$; F_2 154 bzw. 155, $t=50$; $n=38$.

$\Delta\nu$ = 666 (4) (*k, i*); 904 (1/2) (*k, e*); 1046 (2) (*k, e*); 1123 (2) (*k, e*); 1178 (1) (*k, e*); 1253 (2) (*k, e*); 1293 (0) (*k, e*); 1345 (3) (*k, e*); 1368 (3) (*k, e*); 1407 (1) (*k*); 1434 (4) (*k, e*); 1462 (2) (*k, e*); 1493 (1/2) (*k*); 1535 (2) (*k, e*); 2806 (2) (*k, e*); 2845 (2) (*k*); 2927 (8b) (*k, i, e*); 2998 (6) (*k, i, e*); 3268 (8) (*k, i, e*).

7. *N, N, N', S*-Tetramethyl-isothioharnstoff. $(H_3C)_2N \cdot C \langle {S \cdot CH_3 \atop N \cdot CH_3}$ (Heyl). Dreimalige Vakuumdestillation. Kp.$_{12}$ 70·0° bis 71·0°; Kp.$_{760}$ 176° bis 177·5° (Lit. Kp.$_{760}$ 176°); $n_{D,17}=1·5106$ (Lit. $n_{D,18}=1·5165$; $n_{D,22}=1·5103$). Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl.-Nr. 2954 bzw. 2956, m. F., $t=6$ bzw. 5; Pl. 2955, o. F., $t=2^1/_2$; *Ugd* m., *Sp* st.; $n=62$.

$\Delta\nu$ = 207 (3) ($\pm e, c$); 295 (3) ($\pm e, +a$); 325 (3) (*e*); 389 (5) ($\pm e, c$); 443 (5) ($k, \pm e, c$); 515 (2) (*k, e, c*); 620 (7) (*k, i, f, e, c*); 651 (4) (*k, i, e*); 711 (7) (*k, i, e*); 900 (2b) (*k, e*); 960 (0 sb) (*e*); 1018 (2) (*k, e*); 1055 (2) (*k, e*); 1093 (1) (*k, e*); 1145 (2) (*k, e*); 1337 (1/2) (*k, e*); 1396 (7) (*k, e*); 1447 (5 sb) (*k, e*); 1612 (7b) (*k, f, e*); 2752 (3b) (*k*); 2851 (3b) (*k, e*); 2925 (4sb) (*q, k, i, e*); 2956 (3) (*q, k*); 2998 (3b) (*q, p, k, e*).

8. *NNN'N'*-Tetramethylthioharnstoff. $(H_3C)_2N \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ (Heyl). Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 77° bis 78° (Lit. 73°, 78°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 449, $t=62$; F_2 184, $t=42$; $n=37$.

$\Delta\nu$ = 497 (2) (*k*); 632 (5) (*k, e*); 665 (1/2) (*k, e*); 817 (0) (*k, e*); 885 (0) (*k, e*); 955 (4) (*k, e*); 1058 (1/2?) (*e*); 1094 (1) (*k, e*); 1146 (1) (*k, e*); 1262 (1/2) (*k, e*); 1358 (6) (*k, i, f, e*); 1440 (2) (*k, e*); 1474 (3) (*k, f, e*); 2803 (3) (*k*); 2852 (3) (*k, e*); 2910 (4) (*k*); 2944 (10) (*k, i, e*); 3000 (4) (*k, i, e*).

Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins.

III. Das RAMAN-Spektrum des Hydrazins.

Von

J. Goubeau.

(Eingegangen am 7. 12. 39.)

Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Hydrazins wurde bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Erregerlinien aufgenommen. Es konnte eine Reihe neuer Linien aufgefunden werden, die zum Teil mit Ultrarotbanden übereinstimmen, zum anderen aber der Assoziation des Hydrazins zugeschrieben werden müssen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Frequenzen, ihrer Lage im Hydrazinhydrat und dessen wässeriger Lösung wurde versucht, den Einfluß der Assoziation auf die Schwingungen zu erkennen.

Einleitung.

Eine Neuaufnahme des RAMAN-Spektrums von wasserfreiem Hydrazin war wünschenswert, um für die Festlegung des Molekülmodelles im Zusammenhang mit der Berechnung der Auswahlregeln durch K. SCHÄFER[1]) und den Ultrarotmessungen von W. FRESENIUS und J. KARWEIL[2]) möglichst genaue Unterlagen zu besitzen. Zum anderen lag ein eigenartiger Befund von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH[3]) vor an der Linie 1620 cm^{-1} des Hydrazins, wonach diese nur in Filteraufnahmen mit 4358 Å als Erregerlinie stark zu beobachten ist, während sie mit ungefiltertem Licht von 4047 Å gar nicht und von 4358 Å nur noch schwach erregt wird. Da dieser Befund nur schwer erklärbar ist, so sollte er gleichzeitig überprüft werden. Schließlich bot sich noch die Möglichkeit, den früher an Alkoholen[4]) festgestellten Einfluß der Assoziation auf das RAMAN-Spektrum auch am Hydrazin zu untersuchen.

Experimentelles.

Darstellung und Reinigung des angewandten Hydrazins sind bereits bei W. FRESENIUS und J. KARWEIL[5]) beschrieben. Es wurde

[1]) K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 409 (abgekürzt I). [2]) W. FRESENIUS und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 1 (abgekürzt II). [3]) L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 96. [4]) J. GOUBEAU, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 45. [5]) FRESENIUS und KARWEIL, loc. cit. Herrn Dr. W. FRESENIUS danke ich auch an dieser Stelle freundlichst für die Überlassung der Hydrazinprobe.

im Vakuum in das ungefähr 8 cm³ fassende Beobachtungsgefäß destilliert und eingeschmolzen. Während aller ausgeführten Belichtungen, auch denen bei erhöhter Temperatur, zeigte es keinerlei Zersetzungserscheinungen. Da die Frequenzen der stärksten Linien sich vollständig mit den Werten der bisherigen Autoren deckten, so konnte auf Kontrollmessungen an einem zweiten Präparat verzichtet werden.

Die Aufnahmen wurden mit Hilfe der Raman-Lampe von C. Zeiß, den zugehörigen Filtern und dem Spektrographen für Physiker mit der Kamera f = 12 cm ausgeführt. Als vollständig genügende Belichtungszeit erwies sich 2 Stunden, da eine 7stündige Aufnahme keine neuen Linien mehr erbrachte. Bei den Filteraufnahmen mußte ungefähr drei- bis fünfmal länger belichtet werden. Die Ausmessung der Spektren erfolgte erstmalig mit einem Abbe-Komparator. Dieser war mit einer Projektionseinrichtung versehen, die ein bequemes und sicheres Auswerten gestattete. Scharfe Linien lassen sich mit einer Genauigkeit von 0·001 mm ausmessen, was 1 cm^{-1} entspricht. Die Umrechnung auf Wellenzahlen erfolgte mit Hilfe der Hartmannschen Dispersionsformel, deren Brauchbarkeit an den Spektren von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff erprobt wurde.

Zur Beobachtung der Spektren bei höheren Temperaturen war das Beobachtungsgefäß in der Raman-Lampe von einem Heizmantel aus Glas umgeben, der von den Dämpfen von Äther, Chloroform bzw. Wasser durchströmt war. Ein merklicher Lichtverlust war mit dieser Vorrichtung nicht verbunden, so daß auch bei diesen Aufnahmen 2 Stunden Belichtungszeit genügten.

Die Spektren des reinen Hydrazins waren durchweg sehr klar und besaßen wenig Untergrund, weshalb sie sehr gut zu vermessen waren. Dagegen zeigten alle Aufnahmen von Mischungen mit Wasser ziemlich starke Untergründe, die sich auch durch wiederholte Destillationen der Proben nicht entfernen ließen. Eine auffallende Tatsache ist die auch für Raman-Spektren große Breite aller Linien von 25 bis 40 cm^{-1}, die bei den sehr schwachen Linien zu großen Meßfehlern Anlaß gab.

Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Aufnahmen bei Zimmertemperatur unter verschiedenen Anregungsbedingungen mit den Ergebnissen von L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch[1]) zusammengestellt.

[1]) L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, loc. cit.

Tabelle 1. RAMAN-Frequenzen des Hydrazins bei gewöhnlicher Temperatur unter verschiedenen Anregungsbedingungen.

L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH	Erregung ohne Filter 3 Aufnahmen $^1/_2$, 2, 7 Std.	Erregung mit der Linie 4358 Å 2 Aufnahmen 5, 9 Stunden	Erregung mit der Linie 4047 Å 1 Aufnahme 12 Stunden
	102 (1)	102 (1)	99 (1)
174 (00)			
	513 (1)	514 (0)	
583 (00)			
703 (00)			
	752 (0)	747 (0)	
	807 (2)	797 (1)	800 (0)
876 (4 b)	876 ± 13 (6)	877 ± 11 (5)	875 (4)
	939 (0)	947 (1)	
	997 (1)	993 (0)	
1108 (5 b)	1107 ± 17 (8)	1107 (7)	1109 (6)
	1192 (1)	1197 (0)	1215 (0)
	1328 (0)	1304 (1)	
1620 (3 b)	1616 ± 21 (5)	1620 ± 20 (4)	1622 (3)
	2848 (00)		
	2885 (00)		
	2971 (0)		
	2994 (1)		
	3044 (00)		
	3078 (1)		
3181 (10 b)	3181 (10)	3184 (3)	3183 (8)
	3238 (6)	3244 (1)	3245 (4)
3263 (7 b)	3262 (10)	3270 (3)	3269 (8)
3332 (7 b)	3327 (9)	3326 (3)	3331 (7)

Bei den Filteraufnahmen, besonders bei der Erregung mit 4047 Å, fehlen die schwächsten Linien, da trotz der verlängerten Belichtungszeiten nicht die Intensitäten zu erreichen waren, die denen einer zweistündigen Aufnahme ohne Filter entsprachen. Die geringe Intensität der Linien bei 3000 cm^{-1} bei der Erregung mit 4358 Å ist bedingt durch die geringe Empfindlichkeit der verwandten Platten in diesem Spektralbezirk.

Um die Zusammengehörigkeit von RAMAN-Linien und Ultrarotbanden, die vom gasförmigen Hydrazin stammen, mit Sicherheit festzustellen, wurden einige Aufnahmen an flüssigem Hydrazin bei höherer Temperatur ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Außerdem sind noch die Ergebnisse von zwei Aufnahmen an verdünnten benzolischen Lösungen (ungefähr 5%) von Hydrazin bei 80° wiedergegeben. Da Benzol ein dipolloses Lösungsmittel ist, so darf angenommen werden, daß darin die Hydrazinmoleküle sich in einem Zustand befinden, ähnlich wie im Gas.

Tabelle 2. Schwingungsspektren des Hydrazins unter verschiedenen Temperaturbedingungen.

15° 6 Aufnahmen	35° 2 Aufnahmen	60° 2 Aufnahmen	100° 2 Aufnahmen	80° benzolische Lösung 2 Aufnahmen	Ultrarotbanden dampfförmig
101 (1)	99 (1)	97 (1)	95 (1)		
513 (1)		521 (0)			
749 (0)		744 (0)	761 (00)		
802 (2)		803 (0)			815 (2)
876 (6)	875 (6)	873 (6)	872 (6)		850 (2)
943 (1)	938 (0)	963 (1)	936 (00)		930 (10)
995 (1)	1017 (1)	998 (1)	988 (0)		965 (10)
1108 (8)	1105 (8)	1104 (8)	1100 (8)	1082 (2)	1082 (1)
1199 (0)					1165 (0)
1316 (1)[1]					1282 (3)
1618 (5)	1614 (5)	1616 (5)	1614 (5)		1585 (7)
					2215 (2)
2848 (00)					
2885 (00)					
2971 (0)	2966 (00)		2949 (0)		
2994 (1)	2984 (1)	3010 (00)	2995 (0)		
3044 (00)	3032 (00)				
3078 (1)	3072 (1)	3075 (1)	3085 (1)		
	3121 (1)	3128 (1)	3139 (0)		
3182 (10)	3180 (10)	3183 (10)	3186 (10)		3160 (1)
3241 (6)	3241 (6)	3242 (6)	3248 (6)		3255 (10)
3265 (10)	3266 (10)	3266 (10)	3264 (10)	3284 (2)	3285 (10)
3328 (9)	3332 (9)	3332 (9)	3333 (9)	3363 (2)	3360 (2)

Die Frequenzen der drei aufgefundenen Linien stimmen tatsächlich innerhalb der Fehlergrenze mit den Frequenzen des Ultrarotspektrums überein. Leider decken sich die übrigen starken RAMAN-Linien des Hydrazins mit starken Benzollinien, so daß sie nicht aufgefunden werden konnten.

Zum Studium des Einflusses der Assoziation auf das Spektrum wurden noch einige Spektren von verschiedenen Mischungen von Hydrazin mit Wasser aufgenommen, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Besonders hinzuweisen ist auf die Linie 887 cm^{-1} in den Gemischen von reinem Hydrazin und dessen Hydrat (1:0·33). Diese Linie ist außerordentlich breit, 861 bis 913, besitzt aber keine sym-

[1]) Die Linie 1316 cm^{-1} ließ sich nur in Filteraufnahmen eindeutig bestimmen, da 1316 $(e) = 3085\ (k)$ und 1316 $(k) = 1109\ (i)$ ist. Aus diesem Grunde ist sie in den Aufnahmen bei höheren Temperaturen nicht angegeben, da diese alle ohne Filter ausgeführt wurden.

Tabelle 3.
RAMAN-Spektren verschiedener Mischungen von Hydrazin mit Wasser.

1 : 0	1 : 0·33	1 : 1	1 : 3[1])	1 : 4	1 : 8	1 : 16
101 (1)	98 (1)	97 (1)				
	141 (0)	169 (00)				
513 (1)						
	595 (00)					
749 (0)	723 (00)					
802 (2)	816 (00)					
876 (6)	887 (4)	899 (4)	913 (4)	922 (3d?)	948 (2)	
943 (1)	982 (00)	975 (00)		961 (0)		
995 (1)	1034 (00)	1036 (00)		1060 (0)	1092 (00)	
1108 (8)	1111 (6)	1114 (6)	1116 (6)	1117 (5)	1115 (4)	1128 (0)
1199 (0)						
1316 (1)						
1618 (5)	1622 (5)	1624 (4)	1619 (4)	1619 (3)	1624 (2)	1623 (0)
2848 (00)						
2885 (00)						
2971 (0)						
2994 (1)	2987 (00)					
3044 (00)						
3078 (1)	3071 (00)					
	3121 (0)	3121 (00)		3112 (00)		
					3156 (4)	3180 (2)
3182 (10)	{3177, 3201} (8)	{3183, 3201} (8)	3209 (3)	3204 (6)	3214 (4)	3235 (2)
3241 (6)	3257 (2)					
3265 (10)	3277 (10)	3279 (10)	3284 (8)	3287 (8)	{3287, 3301} (8)	3296 (3)
3328 (9)	3341 (8)	3343 (8)	3349 (6)	3353 (6)	3353 (6)	3356 (3)

metrische Verteilung ihrer Schwärzung um ihren Mittelwert bei 887, sondern zeigt eindeutig eine tiefste Schwärzung bei 898 cm^{-1}. Es hat den Anschein, als würde die Linie des reinen Hydrazins bei 876 und die des reinen Hydrates bei 899 ungestört nebeneinander liegen.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie Tabelle 1 zeigt, konnten eine Reihe von neuen Linien des Hydrazins sichergestellt werden. Dies ist im Hinblick auf eine möglichst genaue Erkenntnis der Molekülstruktur von großer Bedeutung, wie die Auswahlregeln der verschiedenen möglichen Hydrazinmoleküle in I beweisen. Mit Hilfe der Auswahlregeln, des Ultrarotspektrums und des RAMAN-Spektrums konnte in II die windschiefe Form des Hydrazins als die wahrscheinlichste erkannt werden. Wenn wir von der weiter unten noch zu besprechenden Tatsache der im RAMAN-Spektrum überzähligen Linien absehen, so stimmen alle anderen experimentellen Daten vollständig mit diesem Molekülmodell

[1]) L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

überein. Die Identität der Ultrarotbanden des Gases und der RAMAN-Linien der Flüssigkeit wurde eindeutig durch die Verschiebung der RAMAN-Linien bei höherer Temperatur und in benzolischer Lösung bewiesen, die wie Tabelle 2 zeigt, in Richtung auf die Ultrarotbanden liegen, mit Ausnahme der Frequenz 3182 cm^{-1}. Einige andere Abweichungen sind auf Meßfehler beim Bestimmen der Wellenzahlen sehr schwacher Linien zurückzuführen.

Ein besonderes Interesse beansprucht nach den Befunden von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH[1]) die Frequenz 1618 cm^{-1} des Hydrazins, da die Intensität dieser Linie von der Anregungsart abhängig sein soll. Diese schwer erklärbare Tatsache konnte bei den Aufnahmen der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Die Linie 1618 cm^{-1} wurde sowohl in den Filteraufnahmen mit 4358 und 4047 Å als auch in den ungefilterten Aufnahmen in der zu erwartenden Intensität aufgefunden. In den letzteren Aufnahmen war sie von *e*, *k*, *o*, *p* und *q* angeregt. Da sich die Linie zwanglos als Deformationsschwingung der NH_2-Gruppe deuten läßt, entsprechend der Frequenz 1450 cm^{-1} in Kohlenwasserstoffen, so sind damit auch alle Schlußfolgerungen der beiden Autoren hinfällig. Anlaß zu dieser Täuschung gab die große Nähe von kräftigen Linien, einmal der Quecksilberlinie 4339 Å, zum anderen der starken Linien 3328 (*k*); in der starken Schwärzung der Umgebung dieser Linien ging die Linie 1618 cm^{-1} ganz unter bzw. erschien stark geschwächt. Tatsächlich läßt sich in den von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH[1]) veröffentlichten Photometerkurven eine schwache Andeutung der Linie 1618 (*k*) erkennen, während man bei 1618 (*e*) ziemlich sicher erkennen kann, daß sie in gleicher Intensität vorhanden ist, wie die ungefähr gleich starke Linie 876 cm^{-1}.

An Stelle der 12 RAMAN-Linien, die nach den Auswahlregeln der windschiefen Form des Hydrazins zukommen (I), wurden 20 Linien aufgefunden, wenn wir von der Grundlinienverbreiterung absehen, die bei ungefähr 100 cm^{-1} eine ziemlich scharfe Grenze besitzt. Selbst wenn von den äußerst schwachen Linien (0 und 00) abgesehen wird, bleiben immer noch 14 Linien, gegenüber 12 erlaubten. Fermi-Aufspaltungen, Ober- und Kombinationstöne kommen nicht in Frage. Ebenso sind Verunreinigungen auszuschließen, da die Reinheit des Präparates durch Schmelzpunktsbestimmung sichergestellt ist und da keine der Linien den naheliegendsten Verunreinigungen zugeordnet werden kann.

[1]) L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

Diese überzähligen Linien können zurückgeführt werden auf das gleichzeitige Vorliegen von zwei verschiedenen Molekülformen des Hydrazins oder aber auf Assoziation, indem nicht Einzelmoleküle, sondern Molekülkomplexe vorliegen, wodurch die Zahl der möglichen Schwingungen erhöht wird. Von den beiden Möglichkeiten ist der zweiten der Vorzug einzuräumen, da eine Reihe von Tatsachen für eine starke Assoziation beim Hydrazin spricht, so der hohe Siedepunkt des Hydrazins, der nahezu identisch ist mit dem Siedepunkt des Hydrazinhydrates, eines Doppelmoleküls, die hohe Viscosität, die Molwärme[1]) u. a. Demnach wurde nicht das Schwingungsspektrum des freien Hydrazins gemessen, sondern des assoziierten. Damit im Zusammenhang taucht sofort die Frage auf: Wieweit ist das Spektrum durch die bei der Assoziation wirksamen zwischenmolekularen Kräfte bedingt und wieweit lassen sich aus dem gemessenen Spektrum Rückschlüsse auf das Spektrum des freien, ungestörten Hydrazins ziehen?

Nach allen bisher gemachten Erfahrungen äußert sich die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte auf das Schwingungsspektrum in verschiedener Weise. In den meisten Fällen treten Linienverbreiterungen und Frequenzverschiebungen als Folge von geringen Änderungen der Bindekräfte und der Symmetrie auf. Unter besonderen Umständen können jedoch auch tiefgreifende Änderungen in den Bindekräften und Symmetrieeigenschaften eintreten, die dann weitgehende Veränderungen im Spektrum hervorrufen, wie Verschwinden von Linien bzw. Auftreten von neuen Linien[2]). Würde nun beim Hydrazin durch die Assoziation ein ganz neues Molekül mit stark geändertem Schwingungsspektrum entstehen, so müßte daraus der Schluß gezogen werden, daß das Hydrazinhydrat, also das mit Wassermolekülen assoziierte Hydrazin, wiederum ein ganz anderes Spektrum aufweist als das freie Hydrazin, das mit sich selbst assoziiert ist, da ja in beiden Fällen dann ganz verschiedenartige Molekülkomplexe vorliegen. Die große Ähnlichkeit der Spektren der beiden Stoffe und der nahezu kontinuierliche Übergang zwischen ihnen in den Mischungen, dürfen als sicherer Hinweis angesehen werden, daß das Spektrum des Hydrazins durch zwischenmolekulare Kräfte, die bei der Assoziation wirksam werden, nicht wesentlich geändert wird. Man darf demnach mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit das im

[1]) A. Eucken und H. Krome, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 175.

[2]) A. Simon und G. Schulze, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 313.

Ultrarot und RAMAN-Effekt erhaltene Schwingungsspektrum als das des freien Hydrazins betrachten, von diesem unterschieden durch Frequenzverschiebungen in der Größenordnung von ungefähr 50, höchstens 100 cm^{-1} und durch einige zusätzliche Linien, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen an Wasser, Methylalkohol u. a. Wie die Ultrarotspektren der Ameisen- und Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen beweisen, gilt dies auch für stöchiometrisch assoziierte Moleküle, denen wahrscheinlich auch das Hydrazin zuzuordnen ist[1]).

Es war nun bei der Zuordnung der Frequenzen zu den verschiedenen Schwingungen des Moleküls zunächst die Aufgabe zu lösen, welche RAMAN-Linien sind durch die Assoziation bedingt. Aufschluß darüber geben vor allem die Stärke der Linien im RAMAN-Effekt und im Ultrarot und die Größe der Frequenz- und Intensitätsänderungen durch Temperaturerhöhung und durch Zumischen von Wasser. Alle Linien, die im RAMAN- und Ultrarotspektrum gleichzeitig mit einer Intensität vom mindestens 1 auftreten, das sind bereits 11, müssen als Grundschwingungen betrachtet werden. Die letzte der 12 möglichen Grundschwingungen wird mit diesen 11 eine geringfügige Änderung der Frequenz und Intensität durch Temperaturänderung und Zumischen von Wasser gemeinsam haben. Nach Tabellen 2 und 3 trifft dies für die Linie 749 cm^{-1} zu. Dadurch erscheint das in II angegebene Zuordnungsschema der Grundschwingungen gesichert, und es bleiben als Linien, die sehr wahrscheinlich durch Assoziation hervorgerufen sind, die Frequenzen 101, 513, 1199, 2848, 2885, 2971, 2994, 3044 und 3078 cm^{-1}.

Die Grundlinienverbreitung 101 cm^{-1}, für alle anisotropen Flüssigkeiten charakteristisch, ist ihrem Ursprung nach unsicher; sie wird entweder Rotationen[2]) oder Gitterschwingungen der quasikristallinen Flüssigkeit[3]) zugeschrieben, hängt eng mit dem flüssigen Zustand zusammen und darf nicht als RAMAN-Linie im üblichen Sinn aufgefaßt werden. Der Zusammenhang der Linien 513 cm^{-1} mit der Assoziation ist schon durch die niedrige Frequenz sehr naheliegend und wird durch ihr Verschwinden bei höherer Temperatur und durch ihre sehr starke Verschiebung beim Übergang zum Hydrat (+ 82 cm^{-1}) als solche gesichert. Ähnliches gilt auch für die Linie 1199 cm^{-1} und für die Liniengruppe von 2848 bis 3078 cm^{-1}. Diese

[1]) R. HOFSTADTER und Mitarbeiter, J. chem. Physics 6 (1938) 531, 534.

[2]) C. S. VENKATESWARAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 8 (1938) 448.

[3]) E. GROSS und M. VUKS, J. Physique Radium 6 (1935) 457; 7 (1936) 113.

letztere ermöglicht einen Einblick in den Mechanismus der Assoziation.

Nach allen bisherigen Erfahrungen ergeben Stickstoffverbindungen Frequenzen im Bereich unter 3100 cm^{-1}, wenn koordinativ vierwertiger Stickstoff vorliegt[1]). Daß dies auch für Hydrazinverbindungen gilt, zeigen die in Tabelle 4 wiedergegebenen Spektren des Hydrazinium-chlorids in wässeriger Lösung nach J. E. EDSALL[2]) und des festen Hydrazinium-dichlorids nach R. ANANTHAKRISHNAN[3]), die dem Spektrum des reinen Hydrazins gegenübergestellt sind.

Tabelle 4. RAMAN-Spektren von Hydrazinverbindungen mit koordinativ vierwertigem Stickstoff.

Hydrazin	Hydrazinium-chlorid in Lösung $[NH_2-NH_3]^+$	Hydrazinium-dichlorid fest $[NH_3-NH_3]Cl_2$
101 (1)		
513 (1)		
749 (0)		
802 (2)		
876 (6)	965 (4)	1024 (10)
943 (1)		
995 (1)		
1108 (8)	1109 (2)	
1199 (0)		
1316 (1)	1274 (1/2)	
	1419 (1)	
	1530 (1/2)	1519 (3)
1618 (5)	1630 (3)	1594 (1)
		2009 (1)
		2544 (3)
		2610 (2)
	2692 (0)	2660 (1)
		2735 (3)
		2805 (1)
2848 (00) } 2885 (00) }		2865 (2)
		2937 (2)
2971 (0) } 2994 (1) }	2983 (2)	2980 (2)
3044 (00)		3030 (0)
3078 (1)		3075 (0)
3182 (10)		3183 (00)
3241 (6)	3219 (3)	
3265 (10)		
3328 (9)	3309 (1)	

1) J. E. EDSALL, J. chem. Physics 4 (1936) 1; 5 (1937) 225. M. und R. FREYMANN, Proc. Ind. Acad. Sci. 8 (1938) 301. 2) J. E. EDSALL, loc. cit. 3) R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 5 (1937) 87.

Alle diese zwischen 2000 und 3100 cm^{-1} liegenden Wasserstofffrequenzen des koordinativ vierwertigen Stickstoffes sind diffus und von geringer Intensität, Eigenschaften, die auch die entsprechenden Linien im Spektrum des Hydrazins besitzen, so daß aus diesen Linien auf die Anwesenheit von koordinativ vierwertigem Stickstoff im flüssigen Hydrazin geschlossen werden muß. Dieser läßt sich sehr einfach durch das Vorhandensein von Wasserstoffbindungen zwischen den einzelnen Hydrazinmolekülen erklären, wobei es neben den von W. Fresenius und J. Karweil[1]) angegebenen Möglichkeiten auch noch die Verknüpfung mittels nur einer Wasserstoffbrücke gibt.

```
   H                  H               H
   |                  |               |
H—N—N—H            H  N—H          H—N ——— N—H
   :                  :                    |
   H  H          H—N ——— N—H               H     H
      :                  :                 :     |
H—N—N—H            H—N  H              H—N ——— N—H
      |               |                 |
      H               H                 H
```

Schematische Andeutung verschiedener Assoziationsmöglichkeiten von Hydrazinmolekülen.

Ob nur eine der möglichen Verknüpfungen vorliegt und welche, das läßt sich aus den wenigen Assoziationslinien nicht ableiten. Die Möglichkeit einer festen Bindung bei der Assoziation ist ja schon durch die große Ähnlichkeit von Hydrazin und Hydrazinhydrat ausgeschlossen. Man darf eher das gleichzeitige Vorkommen aller möglichen Kombinationen annehmen, wobei die schwache Bindung zwischen den einzelnen Molekülen durch die thermische Bewegung dauernd gelöst und wieder anderweitig geknüpft wird, eine Tatsache, die durch die Austauschreaktionen bestätigt wird. Es liegen demnach keine feste Bindungen zwischen den Molekülen vor, sondern eine Mesomerie aller kanonischen Strukturen. Dabei lehren die Tatsachen, daß die Auswirkungen dieser Resonanzerscheinungen auf das Raman-Spektrum des Hydrazins in Gegenwart von Hydrazin und Wasser ähnlich sind. Auf dieser Grundlage läßt sich auch die auffallende Breite aller Linien des Hydrazins wahrscheinlich machen, da durch diesen dauernden Bindungswechsel nicht alle Moleküle im gleichen energetischen Zustand sich befinden, sondern einer Max-

[1]) W. Fresenius und J. Karweil, loc. cit.

wellschen Verteilung entsprechen, wobei sich die einzelnen Zustände im Raman-Spektrum durch geringe Unterschiede in den Frequenzen (± 20 cm^{-1}; siehe Tabelle 1) unterscheiden. Dies wird erhärtet durch die kontinuierliche Änderung alle Frequenzen des Hydrazins bei Änderung der zwischenmolekularen Kräfte durch Temperaturänderung und durch Zumischen von Wasser.

Ähnlich wie bei früheren Untersuchungen an Alkoholen ergab sich auch beim Hydrazin eine verschiedenartige Auswirkung der Assoziation auf die einzelnen Linien des Spektrums. So erhöht sich die Frequenz der Linie 850 cm^{-1} mit Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte (Wasserstoffbindungen), also bei Temperaturerniedrigung und bei stärkerer Mischung mit Wasser und nähert sich mit zunehmender Verdünnung dem Wert 965 cm^{-1} des Ions $[NH_2-NH_3]^+$ (Tabelle 4). Ganz anders verhalten sich die NH-Frequenzen über 3000 cm^{-1}. Diese verringern mit fallender Temperatur ihre Frequenz und erreichen im reinen Hydrazin bei Zimmertemperatur ihre tiefsten Werte. Das Mischen mit Wasser bewirkt dagegen eine Erhöhung, kompensiert also die Wirkung der Hydrazinmoleküle. Die übrigen Linien verhalten sich bei Temperaturänderung ähnlich wie die Linie 850 cm^{-1}, sie besitzen bei tieferen Temperaturen höhere Frequenzen. Dagegen verhalten sie sich bei Wasserzusatz sehr verschieden (Tabelle 3).

Da bei der Schwingung mit der Frequenz 850^{-1} nach II die $N-N$-Bindung am stärksten beansprucht wird, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Frequenzerhöhung dieser Linie bei Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte der Schluß gezogen werden, daß damit eine Erhöhung der Bindekraft zwischen den Stickstoffatomen verbunden ist, worauf schon L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch[1]) an Hand der Spektren von Hydrazinium-chlorid und -dichlorid (Tabelle 4) hingewiesen haben. Der bei allen Versuchen deutlich in Erscheinung tretende kontinuierliche Übergang in den Spektren spricht für Resonanzerscheinungen, zwischen den einzelnen möglichen Grenzformen:

N_2H-NH_2	$\longleftrightarrow$	$-H\cdots\cdots NH_2-NH_2$	$\longleftrightarrow$	$[NH_2-NH_3]^+$
850 cm^{-1}		875 cm^{-1}		965 cm^{-1}
gasförmig		flüssig		in Gegenwart von viel Wasser oder Salzsäure.

[1]) L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, loc. cit.

Bei dieser Linie 850 cm^{-1} liegt die Wirkung von Temperaturerniedrigung und Wasserzusatz, wie erwartet, in der gleichen Richtung, denn sowohl bei einer Temperaturerniedrigung ist eine Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte zu erwarten, wie auch beim Ersatz des Hydrazins durch Wasser, wie ein Blick auf die Reihe HF, H_2O, NH_3 und CH_4 zeigt.

Aus der Frequenzverringerung der NH-Schwingungen mit fallender Temperatur darf auf eine Schwächung der NH-Bindungen geschlossen werden, die begreiflich wird, wenn man berücksichtigt, daß ein Teil der von den Wasserstoffatomen ausgehenden Kräfte zur Bindung an ein zweites Molekül benötigt wird, also nicht mehr in ihrer ursprünglichen Stärke gegenüber Stickstoff wirksam sein können. Wird nun ein Teil der Hydrazinmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt, so werden sich diese bevorzugt an der Wasserstoffbindung beteiligen, wie viele Erfahrungen lehren, so daß der Anteil der NH-Bindungen an der Wasserstoffbindung mit steigender Anzahl der Wassermoleküle immer geringer wird. Damit entfällt dann auch die Schwächung der NH-Bindungen und tatsächlich lassen sich in der stark mit Wasser versetzten Hydrazinlösung für die NH-Schwingungen die gleichen Werte beobachten wie im Ultrarot oder in der verdünnten benzolischen Lösung. Entsprechend dem oben ausgeführten muß dann bei den OH-Schwingungen eine starke Erniedrigung der Frequenz eintreten, die sowohl beim Wasser wie bei den Alkoholen bekannt ist. Vielleicht liegt in der niedrigsten Frequenz bei 3180 cm^{-1} in den wässerigen Hydrazinlösungen die veränderte OH-Frequenz vor, die ihrer Lage nach identisch wäre mit den Schwingungen der OH-Gruppen im Eis, also im stark assoziierten Wasser.

Herrn Prof. Dr. A. Eucken danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Besonderen Dank schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung durch Apparate.

Göttingen, Allgemeines Chemisches Institut der Universität.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.